

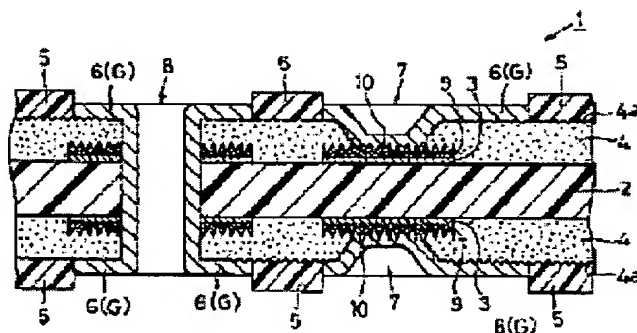
MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD, AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP9130050
Publication date: 1997-05-16
Inventor: UNO HIROAKI
Applicant: IBIDEN CO LTD
Classification:
- international: H05K3/46; H05K3/24; H05K3/38
- european:
Application number: JP19950335682 19951201
Priority number(s): JP19950335682 19951201; JP19940298626 19941201;
JP19950238938 19950825

Report a data error here

Abstract of JP9130050

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a multilayer wiring board excellent in external appearance and reliability. **SOLUTION:** In a build-up multilayer printed wiring board where an interlayer insulating layer 4 consisting of an active adhesive is provided between an inner copper pattern 3, which has a fine uneven layer 9 at the surface, and an outer copper pattern 6, the surface of the uneven layer 9 of the inner copper pattern 3 is covered with a metallic layer, which contains metal where the tendency of ionization is larger than that of copper and besides smaller than that of titanium, one kind or more, or a noble metal layer 10.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-130050

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/46			H 0 5 K 3/46	S
				E
				N
3/24		6921-4E	3/24	A
3/38		6921-4E	3/38	C
審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 14 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-335682

(22) 出願日 平成7年(1995)12月1日

(31) 優先権主張番号 特願平6-298626

(32) 優先日 平6(1994)12月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-238938

(32) 優先日 平7(1995)8月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 宇野 浩彰

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデン株式会社大垣北工場内

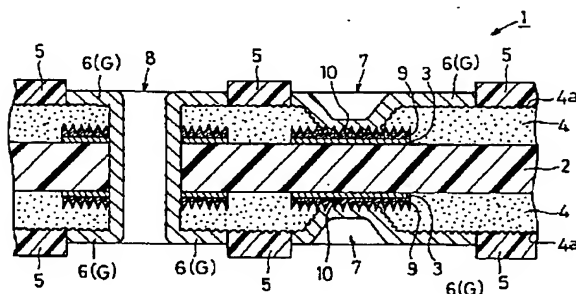
(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 外観および信頼性に優れた多層プリント配線板とその製造技術を提供すること。

【解決手段】 表面に微細な凹凸層9を有する内層銅パターン3と、外層銅パターン6との間に、アディティブ用接着剤からなる層間絶縁層4を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板1において、内層銅パターン3の凹凸層9表面には、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、あるいは貴金属層10が被覆形成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層が、前記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項2】 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層が、上記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成され、

バイアホールのための開口部が、上記層間絶縁層に形成され、内層導体パターンと外層導体パターンを接続するバイアホールが、その開口部にて部分的に露出している金属層と凹凸層とを介して形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項3】 イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属が、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛およびビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種以上である請求項1または2に記載の多層プリント配線板。

【請求項4】 内層銅パターン表層の微細な凹凸層が、針状の銅-ニッケル合金層または銅-ニッケル-リン合金層である請求項1または2に記載の多層プリント配線板。

【請求項5】 イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層は、その厚さが前記凹凸層の厚さよりも薄いことを特徴とする請求項1または2に記載の多層プリント配線板。

【請求項6】 内層銅パターン表層の微細な凹凸層は、厚さが $0.5\mu\text{m}$ ～ $7.0\mu\text{m}$ の銅-ニッケル-リン合金層であり、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層は、厚さが $0.01\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ のスズ層であることを特徴とする請求項1または2に記載の多層プリント配線板。

【請求項7】 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、貴金属層が、前記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項8】 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層が設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、貴金属層が、上記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成され、

バイアホールのための開口部が、上記層間絶縁層に形成され、内層導体パターンと外層導体パターンを接続するバイアホールが、その開口部にて部分的に露出している貴金属層と凹凸層とを介して形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項9】 貴金属層を構成する貴金属が、金および白金から選ばれる少なくとも1種以上である請求項7または8に記載の多層プリント配線板。

【請求項10】 内層銅パターン表層の微細な凹凸層が、針状の銅-ニッケル共晶合金層または銅-ニッケル-リン合金層である請求項7または8に記載の多層プリント配線板。

【請求項11】 貴金属層は、その厚さが前記凹凸層の厚さよりも薄いことを特徴とする請求項7または8に記載の多層プリント配線板。

【請求項12】 基材に設けられた内層銅パターンの表面に、微細な凹凸層を形成する工程と、前記凹凸層の表面に、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層を被覆形成する工程と、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、前記金属層を部分的に露出させる工程と、前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、無電解銅めっきによって、外層銅パターンを形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項13】 基材に設けられた内層銅パターンの表面に、針状の銅-ニッケル-リン合金層を無電解銅-ニッケル-リン合金めっきによって形成する工程と、前記銅-ニッケル-リン合金層の表面に、少なくともスズを含む無電解置換めっきによって含スズめっき膜を被覆形成する工程と、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、前記含スズめっき膜を部分的に露出させるバイアホール形成用開口部を前記層間絶縁層の所定位置に形成する工程と、前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、無電解銅めっきによって、外層銅パターンおよびバイアホールを形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項14】 基材に設けられた内層銅パターンの表面に、微細な凹凸層を形成する工程と、前記凹凸層の表面に、貴金属層を被覆形成する工程と、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、

前記貴金属層を部分的に露出させる工程と、
前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、
前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、
無電解銅めっきによって、外層銅パターンを形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線板およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、外層銅パターンと内層銅パターンとの間に層間絶縁層が介在されてなるビルドアップ多層プリント配線板は、例えば、以下に示す①～⑨のプロセスを経て製造されている。即ち、

- ①. 基材上への内層（下層）銅パターンの形成、
- ②. 無電解めっき用接着剤の塗布による層間絶縁層の形成、
- ③. 層間絶縁層へのバイアホール形成用開口部の形成、
- ④. 酸、酸化剤処理等による層間絶縁層の粗化、
- ⑤. スルーホール形成用孔の形成およびデスミア処理（孔の中の樹脂の切削屑を化学処理で除去すること）、
- ⑥. 触媒核付与、
- ⑦. めっきレジストの形成、
- ⑧. 硫酸等による活性化処理、
- ⑨. 無電解銅めっきによる外層（上層）銅パターンの形成、という一連のプロセスである。

【0003】一方で、この種の多層プリント配線板の製造プロセスでは、内層（下層）銅パターンと層間絶縁層との密着性の向上を目的として、例えば、上記②の工程前に銅-ニッケル-リン合金めっき処理等を実施することによって、内層銅パターンの表面に凹凸層が形成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記のような製造プロセスでは、バイアホール形成用開口やスルーホール形成用孔を設けると、内層（下層）銅パターンの表層の一部は層間絶縁層の外部に露出した状態となる。そのため、後の工程において、その露出した内層銅パターンの表層部は、リン酸やクロム酸等の無電解めっき用接着剤層の粗化液や過硫酸ソーダ等のソフトエッチング液に直接に晒される。そして、このような場合、バイアホール周囲の内層銅パターンが変色したり、その内層銅パターンの表層部が溶解し（いわゆるハロー現象が起き）たりするなどの不具合が生じる。その結果、得られる多層プリント配線板の外観を損ねるという問題があった。

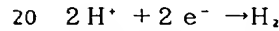
【0005】しかも、上記表層部（凹凸層）の溶解が顕著になって内層（下層）銅パターン自体を溶解させるようになると、外観の悪化に止まらず、層間絶縁層と内層

銅パターンとの密着性やめっき付き周り性なども悪化する（図7（a）～（c）に示す顕微鏡写真参照）。その結果、多層プリント配線板の信頼性が損なわれるという問題があった。

【0006】本発明は、従来の技術が抱える上記問題を解消するためになされたものであり、その目的は、外観および信頼性に優れた多層プリント配線板とその製造技術を提案することにある。

【0007】

- 10 【課題を解決するための手段】発明者は、上記の目的実現に向け鋭意研究を行った。その結果、上記課題において問題提起した内層銅パターンの変色の原因は、その内層銅パターンの表層部に設けた合金めっきが酸や酸化剤に溶解しやすいという点にあり、層間絶縁層と合金めっき層との間に隙間が生じて変色することを知見した。また、このような合金めっき層の溶解が進むと、その合金めっきの触媒核であるPdが表出し、酸や酸化剤の溶液中において、CuとPdの局部電極反応が起こり、
- $$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$$



- 20 の反応が生じる。そのため、Cuがイオン化して溶出し内層（下層）銅パターン自体が溶解することも併せて知見した（図8に示す原理図参照）。

【0008】本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、以下に示す内容を要旨構成とするものである。すなわち、上記の課題を解決するために、本発明の多層プリント配線板は、

- 30 (1)表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層が、前記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成されてなることを特徴とする。

- (2)表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層が、上記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成され、バイアホールのための開口部が、上記層間絶縁層に形成され、内層導体パターンと外層導体パターンを接続するバイアホールが、その開口部にて部分的に露出している金属層と凹凸層とを介して形成されてなることを特徴とする。

- 50 【0009】なお、上記（1）または（2）に記載の多層プリント配線板において、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属は、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛およびビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種以上であることが好ましい。内層銅パターン表層の微細な凹凸層は、針状結晶合金層であることが好

ましく、特に、針状の銅-ニッケル合金層、銅-ニッケル-リン合金層、銅-コバルト合金層、銅-コバルト-リン合金層であることが望ましい。また、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層は、その厚さが前記凹凸層の厚さよりも薄いことが好ましく、特に、内層銅パターン表層の微細な凹凸層は、厚さが0.5 μ m~7.0 μ mの銅-ニッケル-リン合金層であり、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層は、厚さが0.01 μ m~1.0 μ mのスズ層であることが望ましい。

【0010】また、本発明にかかる他の多層プリント配線板は、

(3)表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、貴金属層が、前記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成されてなることを特徴する。

(4)表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層が設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、貴金属層が、上記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成され、バイアホールのための開口部が、上記層間絶縁層に形成され、内層導体パターンと外層導体パターンを接続するバイアホールが、その開口部にて部分的に露出している貴金属層と凹凸層とを介して形成されてなることを特徴とする。

【0011】なお、上記(3)または(4)に記載の多層プリント配線板において、貴金属層を構成する貴金属は、金および白金から選ばれる少なくとも1種以上であることが好ましい。内層銅パターン表層の微細な凹凸層は、針状結晶合金層であることが好ましく、特に、針状の銅-ニッケル合金層、銅-ニッケル-リン合金層、銅-コバルト合金層、銅-コバルト-リン合金層であることが望ましい。また、貴金属層は、その厚さが前記凹凸層の厚さよりも薄いことが好ましい。

【0012】そして、このような多層プリント配線板を製造する方法として、本発明にかかる多層プリント配線板の製造方法は、

(1)基材に設けられた内層銅パターンの表面に、微細な凹凸層を形成する工程と、前記凹凸層の表面に、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層を被覆形成する工程と、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、前記貴金属層を部分的に露出させる工程と、前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、無電解銅めっきによって、外層銅パターンおよび必要に応じてバイアホールを形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする。

(2)基材に設けられた内層銅パターンの表面に、針状の銅-ニッケル-リン合金層を無電解銅-ニッケル-リン合金めっきによって形成する工程と、前記銅-ニッケル

-リン合金層の表面に、少なくともスズを含む無電解置換めっきによって含スズめっき膜を被覆形成する工程と、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、前記含スズめっき膜を部分的に露出させるバイアホール形成用開口部を前記層間絶縁層の所定位置に形成する工程と、前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、無電解銅めっきによって、外層銅パターンおよびバイアホールを形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする。

(3)基材に設けられた内層銅パターンの表面に、微細な凹凸層を形成する工程と、前記凹凸層の表面に、貴金属層を被覆形成する工程と、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、前記貴金属層を部分的に露出させる工程と、前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、無電解銅めっきによって、外層銅パターンおよび必要に応じてバイアホールを形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする。

【0013】なお、このような銅パターンの溶解腐食を防止する技術として、従来、

①. 特開平2-292894号公報には、銅、コバルトまたはニッケルの電気めっき層を形成した後、防錆処理を施す技術が、

②. 特開平3-283389号には、亜鉛、スズおよびコバルトの群から選ばれる少なくとも1種の金属が含有された銅めっき浴を用いて、熱劣化防止層を有する粗化面を形成し、この面にクロメート処理を施して防錆処理を行う技術が、それぞれ提案されている。また、銅パターンへの凹凸層(粗化層)の形成技術として、従来、

③. 特開平4-116176号には、銅、ニッケルおよびリンからなる合金めっきにより、均質に粗化された無電解銅めっき被膜を形成し、ブリブregとの密着性を改善する技術が提案されている。

【0014】しかしながら、特開平2-292894号に記載の技術は、防錆技術としてクロム酸化物を使用しており、電気導電性がないため、本発明のようなバイアホールに使用することは不可能である。また、特開平3-283389号に記載の技術は、アディティブ配線基板に転用すると、塩酸や硫酸などの無電解めっき用接着剤の粗化液にクロムが急速に溶解してしまうため、転用できない。さらに、特開平4-116176号に記載の技術は、銅パターンの溶解腐食を防止するための技術ではない。このように、従来の技術においては、本発明のような多層プリント配線板を製造する技術は存在していない。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明にかかる多層プリント配線板の特徴は、表層に微細な凹凸層を有する内層銅パターンが、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、もしくは貴金属層によ

って保護されている点にある。これにより、

①. 内層銅パターンが酸性の処理液に直接に晒されることがないから、合金からなる凹凸層部分が溶解することはない。

②. イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層自体が酸にわずかに溶解して電子を放出するため、触媒核であるPdと導体回路であるCuとの局所的な電池反応を防止でき、Cu導体回路の溶解を防ぐことができる。一方、貴金属層の場合は、酸性の処理液が浸透せずCu-Pdの電極反応が生じないため、銅導体回路の溶解を防止することができる。

③. 前記の金属層または貴金属層は、酸性の処理液に晒されても変色しにくいいため、外観不良となることはない。

④. 前記の金属層または貴金属層は、凹凸層の酸化を防止して凹凸層と樹脂層間絶縁層の濡れ性を改善でき、また、凹凸層と樹脂層間絶縁層との間に空隙が発生するのを防止して凹凸層と樹脂層との密着性を向上させることができ、ひいては、ヒートサイクルなどに供しても樹脂層の剥離やクラックの発生を抑止することが可能となる。その結果、凹凸層表面を前記の金属層または貴金属層で保護すると、凹凸層を形成した銅パターンを2週間近く放置することも可能であり、工程の管理が容易となる。

⑤. 従来、バイアホールを形成する場合には、凹凸層上に無電解銅めっきを施す前に、酸処理によって酸化膜を除去する必要があったが、前記の金属層または貴金属層は、酸化されずに電気導電性を有することから、このような処理が不要となる。

【0016】このような作用効果は、酸あるいは酸化剤によって変色や溶解を起こしやすく、しかも非常に酸化しやすく、一旦酸化すると樹脂との親和性が低下して剥離やクラック発生の原因となる合金膜、例えば、銅-ニッケル合金膜、銅-ニッケル-リン合金膜、銅-コバルト合金膜、あるいは銅-コバルト-リン合金膜からなる凹凸層を有する内層銅パターンを形成した多層プリント配線板において特に顕著である。

【0017】本発明では、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属は、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛およびビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種以上であることが望ましい。なかでも、スズは、工業的に安価で毒性が少ない金属で、酸や酸化剤での変色がなく、光沢を維持し続けうるものであり、しかも、銅との置換反応によって析出する金属であり、銅-ニッケル層あるいは銅-ニッケル-リン層の針状結晶を破壊することなく被覆できるという点で最適である。また、スズは、銅との置換反応によって析出するために、表面の銅と一旦置換されると、そこでの置換反応は終了し、非常に薄い被膜で上記凹凸層の針状結晶を覆う

ような層を形成する。それ故に、上記凹凸層の針状結晶はその尖った形状がそのまま維持され、上記凹凸層とスズめっき膜とは密着性にも優れる。

【0018】本発明では、貴金属層を構成する貴金属は、金あるいは白金であることが望ましい。これらの貴金属は、銀などに比べて粗化処理液である酸や酸化剤に冒されにくく、また凹凸層を容易に被覆できるからである。ただし、貴金属は、コストが嵩むために、高付加価値製品にのみ使用されることが多い。

【0019】本発明では、内層銅パターン表面の微細な凹凸層は、針状結晶合金層であることが好ましく、特に、針状の銅-ニッケル合金層、銅-ニッケル-リン合金層、銅-コバルト合金層、銅-コバルト-リン合金層であることが望ましい。これらの合金層は、針状結晶であるため層間絶縁剤層との密着性に優れ、また電気導電性にも優れるためバイアホール上に形成されていても絶縁されることがなく、それ故にバイアホール形成のために除去する必要もないからである。これにより、製造工程が簡略化され、不良の発生を大幅に低減できる。また、これらの合金層は、硬度が高く、ヒートサイクル性にも優れる。なお、前記合金層を構成する銅、ニッケルおよびリンの含有量は、それぞれ、90~96%、1~5%、0.5~2wt%程度であることが望ましい。この理由は、上記範囲内において、析出被膜の結晶が針状構造になり、アンカー効果に優れるからである。

【0020】本発明では、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、または貴金属層は、その厚さが凹凸層の厚さよりも薄いことが望ましい。この理由は、前記の金属層または貴金属層の厚さが凹凸層の厚さより厚くなると、凹凸層が金属層等の下に深く埋没してしまう。この場合、針状結晶の尖った形状が維持されなくなり（鋭角な形状をしていた結晶の先端部が鈍角化し）、所望の密着性を確保できなくなるからである。

【0021】具体的には、

①. 下層銅パターン表面の凹凸層は、厚さが0.5μm~7.0μm、好ましくは1.0μm~5.0μm、より好ましくは1.5μm~3.0μmの銅-ニッケル-リン合金層とする。なお、ここでいう凹凸層（銅-ニッケル-リン合金層）の厚さとは、内層銅パターンの表面から針状結晶の頂部までの距離をいう。ここで、上記凹凸層の厚みを上記範囲に限定した理由は、凹凸層の厚みが7.0μmよりも厚くなると、めっき時間の長期化に起因して製造コストや材料コストが嵩むおそれがあるばかりでなく、皮膜自体が脆くなって層間絶縁剤層との剥離が生じやすくなる。一方0.5μmよりも薄くなると、アンカー効果が不十分となって層間絶縁剤層との剥離が生じやすくなるからである。

【0022】②. イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層は、厚さが0.01

10

20

30

40

50

$\mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ の含スズめっき層とする。ここで、上記含スズめっき層（金属層）の厚みを上記範囲に限定した理由は、スズめっき層が $1.0 \mu\text{m}$ よりも厚くなると、上記のように層間樹脂絶縁材との所望の密着性を確保できなくなることに加えて、製造コストや材料コストが高むという欠点がある。一方、スズめっき層が $0.01 \mu\text{m}$ よりも薄くなると、銅-ニッケル-リン合金層を完全に被覆することができなくなり、当該合金部分がクロム酸等に直接に晒されて溶解してしまうために、電極反応の防止ができないからである。

【0023】③. 貴金属層は、その厚さが $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。この理由は、貴金属層の厚さが $1.0 \mu\text{m}$ を超えると、コストが高むうえ、内層銅パターン表層の凹凸層を埋めてしまい、層間樹脂絶縁材との所望の密着性を確保できなくなる。一方、貴金属層の厚さが $0.05 \mu\text{m}$ 未満では、上記凹凸層の保護が困難になり、電極反応の防止ができないからである。

【0024】本発明では、多層プリント配線板を構成する層間絶縁層は、無電解めっき用接着剤からなることが望ましく、特にこの無電解めっき用接着剤は、酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂（耐熱性樹脂マトリックス）中に予め硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子を含有してなるものが望ましい。

【0025】上記耐熱性樹脂粒子としては、①. 平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②. 平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させて平均粒径を前記粉末の3倍以上の大きさとした凝集粒子、③. 平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性粉末樹脂粉末と、平均粒径が前記粉末の $1/5$ 以下でかつ $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④. 平均粒径が $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、から選ばれることが望ましい。

【0026】上記耐熱性樹脂マトリックスとしては、感光性樹脂を有利に用いることができる。バイアホール形成用の開口部が、露光、現像によって容易に形成できるからである。また、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂、エポキシアクリレート樹脂などの熱硬化性樹脂、あるいはこれらにポリエーテルスルホンなどの熱可塑性樹脂を混合した複合体などを用いることもできる。上記耐熱性樹脂粒子としては、エポキシ樹脂、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂）などがよい。なお、エポキシ樹脂は、そのオリゴマーの種類、硬化剤の種類、架橋密度を変えることにより、任意に酸や酸化剤に対する溶解度を変えることができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂オリゴマーをアミン系硬化剤で硬化処理したものは、酸化剤に溶解しやすい。ノボラックエポキシ樹脂オリゴマーをイミダゾール系硬化剤で硬化させたものは、酸化剤に溶解しにくい。

【0027】上記耐熱性樹脂粒子を溶解除去するための酸としては、リン酸や塩酸、硫酸、有機酸（蟻酸や酢酸など）などがあるが、特に有機酸が望ましい。残留イオンが少なくマイグレーションが発生しにくい。また、内層導体回路を腐食させにくいからである。また、酸化剤としては、クロム酸や過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）などが望ましい。特に、アミノ樹脂粒子を溶解除去する場合には、酸と酸化剤で交互に粗化処理することが望ましい。

【0028】本発明では、銅-ニッケル合金めっきまたは銅-ニッケル-リン合金めっきの前にパラジウム触媒を付与することが必要である。触媒の付与がなければめっきが析出しないからである。このような触媒としては、塩化パラジウム触媒と有機酸の混合溶液から構成されるものを使用することができる。このパラジウム触媒の存在により、銅とパラジウムの局部電極反応が生じてしまうのであり、本発明は、この局部電極反応を防止することを主眼とした。

【0029】次に、本発明にかかる多層プリント配線板の製造方法を説明する。

(1) まず、基材上に内層銅パターンを形成する。基材への銅パターンの形成は、銅張積層板をエッチングして行うか、あるいはガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに無電解めっきを施して行う方法がある。

【0030】(2) 次に、基材に設けられた内層銅パターンの上面に微細な凹凸層を形成する。この凹凸層には、無電解銅-ニッケルめっき、無電解銅-ニッケル-リンめっき、無電解銅-コバルトめっき、無電解銅-コバルト-リンめっき等によって得られる合金の針状結晶層（針状結晶合金めっき層）や、銅の酸化処理によって得られる黒化層、銅の酸化処理および還元処理によって得られる黒化還元層、サンドブラスト、ショットブラスト、バフ研磨、ラッピング等の物理的手法によって得られる物理的粗化層などがある。なかでも、無電解銅-ニッケルめっき、無電解銅-ニッケル-リンめっき、無電解銅-コバルトめっき、無電解銅-コバルト-リンめっき等によって得られる合金の針状結晶層（針状結晶合金めっき層）が望ましい。なぜなら、このような合金層は、針状結晶層であるために樹脂絶縁層との密着性に優れ、しかも、電気導電性があるためにバイアホール形成時に除去する必要がないからである。さらに、この合金層は、無電解めっきにて容易に形成できるため、基板へのダメージを低減できるからである。

【0031】このような合金の針状結晶層を形成するための無電解めっきの組成は、例えば無電解銅-ニッケル-リンめっきでは、硫酸銅； $1 \sim 40 \text{ g/リットル}$ 、硫酸ニッケル； $0.1 \sim 6.0 \text{ g/リットル}$ 、クエン酸； $10 \sim 20 \text{ g/リットル}$ 、次亜リン酸塩； $10 \sim 100 \text{ g/リットル}$ 、

ほう酸；10～40g／リットル、界面活性剤；0.01～10g／リットルとすることが望ましい。特に針状結晶層を形成するためには、界面活性剤の存在が必要であり、かつ上記範囲を満たさなければならない。上記範囲を逸脱すると、析出する凹凸層を構成するめっき被膜が緻密にならず、ヒートサイクル特性が著しく低下してしまうからである。また、上記無電解めっきの条件は、めっき浴の温度を60～80℃、pHを8.5～10程度の強塩基、浴比を0.01～1.0 dm³／lとし、析出速度を1～3 μm／10分、めっき時間を5～20分とすることが望ましい。

【0032】(3) 上記(2)で凹凸層を形成した後、その凹凸層上に、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、もしくは貴金属層を形成する。これらの層を形成することにより、内層銅パターンの表面に設けた凹凸層が保護され、PdとCuとの局部電極反応を抑制できる。

【0033】イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属は、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛およびビスマスから選ばれる少なくとも1種以上であることが望ましい。これらの金属のうち、インジウム、鉛、コバルトおよびスズは、無電解めっきにより被膜化され、その他の金属は、スパッタや蒸着などの方法により被膜化される。特にスズは、無電解置換めっきで析出して薄い層を形成でき、凹凸層との密着性にも優れることから、最も有利に適用することができる。

【0034】このような含スズめっき膜を形成するための無電解めっき浴は、ほうふっ化スズ－チオ尿素液または塩化スズ－チオ尿素液を使用し、そのめっき処理条件は、20℃前後の室温において約5分とし、50℃～60℃程度の高温において約1分とすることが望ましい。このような無電解めっき処理によれば、銅パターンの表面にチオ尿素の金属錯体形成に基づくCu－Sn置換反応が起き、厚さ0.1～2 μmのSn薄膜層が形成される。Cu、Sn置換反応であるため、凹凸層の形状を破壊することなく凹凸層を被覆できる。

【0035】イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層に代えて貴金属層を使用することができる。この貴金属層を構成する貴金属は、金あるいは白金であることが望ましい。これらの貴金属は、銀などに比べて粗化処理液である酸や酸化剤に冒されにくく、また凹凸層を容易に被覆できるからである。ただし、貴金属は、コストが高むために、高付加価値製品にのみ使用されることが多い。このような金や白金の被膜は、スパッタ、電解あるいは無電解めっきにより形成することができる。

【0036】(4) 次に、上記(3)の処理が施された内層銅パターン上に、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する。ここで、無電解めっき用接着剤は、酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂（耐熱性樹脂マト

リックス）中に予め硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子を含有してなるものが望ましく、これを塗布したりあるいはフィルム化したものを積層することにより層間絶縁層とする。

【0037】(5) 上記(4)で形成した層間絶縁層の一部を除去することにより、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、もしくは貴金属層の一部を露出させて、バイアホール形成用開口を形成する。なお、バイアホールを形成しない場合は、このような除去や開口の形成は行わない。このような開口の形成は、接着剤の耐熱性樹脂マトリックスとして感光性樹脂を使用した場合には、露光、現像することにより、接着剤の耐熱性樹脂マトリックスとして熱硬化性樹脂および／または熱可塑性樹脂を使用した場合には、レーザーなどによって穴明けすることにより行う。

【0038】(6) 上記(5)で形成した層間絶縁層（無電解めっき用接着剤層）表面を粗化液で粗化する。この粗化は、層間絶縁層を構成する接着剤中の耐熱性樹脂粒子を溶解除去して蛸壺状のアンカーを形成することにより行う。このような粗化に用いられる粗化液は、酸や酸化剤が好ましい。特に上記耐熱性樹脂粒子としてアミノ樹脂粒子を使用する場合には、粗化処理は、リン酸などの酸と過マンガン酸塩などの酸化剤で交互に処理して行うことが望ましい。即ち、酸化剤が樹脂マトリックスをわずかに溶解させてアミノ樹脂粒子を表出させ、このアミノ樹脂粒子を酸が加水分解、溶解除去して、アンカーを形成する。なお、スルーホールを形成する場合は、上記粗化処理をし終えた後、ドリル加工やパンチング加工などによって所定部分にスルーホール形成用孔が穿孔される。この場合も、上記の金属層、もしくは貴金属層の一部が露出される。

【0039】(7) このようにして形成された層間絶縁層の粗化面や、バイアホール形成用開口およびスルーホール形成用孔の内壁面に触媒核を付与し、次いで、めっきレジストを塗布したりあるいはフィルム状のめっきレジストを積層した後、露光、現像することにより、めっきレジストパターンを設ける。そして、無電解めっきによって、上層の銅パターン、バイアホールまたはスルーホールを形成し、ビルドアップ多層プリント配線板を製造する。

【0040】

【実施例】次に、実施例を図1～図5に基づき説明する。図5は、以下に述べる実施例で製造したビルドアップ多層プリント配線板1の部分断面図を示す。この図に示すように、以下に述べる実施例では、導体層を4つ有する、いわゆる4層板の多層プリント配線板1を製造した。即ち、多層プリント配線板1を構成する基材2の両面には、表層に微細な凹凸層9を有する内層銅パターン3が形成されており、この内層銅パターン3が形成された基材2の両面には層間絶縁層4が形成されている。さ

10

20

30

40

50

らに、これらの層間絶縁層4の上面には、めっきレジストとしての永久レジスト5と外層銅パターン6とが形成されており、この外層銅パターン6は、バイアホール7やスルーホール8によって内層銅パターン3と電氣的に接続されている。

【0041】特に、本発明にかかる実施例においては、多層プリント配線板1は、内層銅パターン3の表面に形成した微細な凹凸層（針状の銅-ニッケル層または銅-ニッケル-リン層）9を保護するために、さらにイオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層10、もしくは貴金属層10が形成されている。

【0042】（実施例1）

(1)まず、基材2の両面に銅箔がラミネートされている銅張積層板を出発材料とし、その銅箔を常法に従ってパターン状にエッチングすることにより、基材2の両面に内層銅パターン3を形成した。特に、本実施例では、前記基材2としてガラスエポキシ製の板材を使用した。

【0043】(2)次に、その基板を酸性脱脂、ソフトエッチングし、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、活性化を行った後、下記表に示す組成の無電解めっき浴にてめっきを施し、銅パターンとバイアホールパッドの表面にCu-Ni-P合金の厚さ2.5μmの凹凸層（粗化層）9を形成した。

【0044】

無電解めっき浴 (Cu-Ni-P)	
硫酸銅	; 8.0 g/l
硫酸ニッケル	; 0.6 g/l
クエン酸	; 15.0 g/l
次亜リン酸ナトリウム	; 29.0 g/l
ホウ酸	; 31.0 g/l
界面活性剤	; 0.1 g/l
pH	; 9.0

【0045】特に、本実施例では、Cu-Ni-P合金の前記粗化層9を形成するためのめっき浴は、荏原ユーグレイト株式会社製、商品名「インタープレートプロセス」を使用した。その処理条件は、70℃、10分とした。なお、本実施例では、上記粗化層9のめっき浴として、Cu-Niめっき浴を用いることができる。

【0046】(3)そして、水洗（および必要に応じて乾燥）の後、さらにその基板をホウふっ化スズ-チオ尿素液（あるいは塩化スズ-チオ尿素液でも可能）からなる無電解スズめっき浴に50℃で1分間浸漬して、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表面に厚さ0.3μmのスズめっき層10を置換形成した（図1参照）。この処理を施した後、24時間放置し、その基板を水に浸漬したところ、はっ水現象が観られず、表面に酸化膜が形成されていないこと

が確認できた。なお、この無電解スズめっきは置換反応であるため、Cu-Ni-P層9の表面がスズめっきで一旦置換されると、めっき反応がそれ以上進行せず、非常に薄いスズめっき層10を形成することができる。しかも、置換反応であるため、Cu-Ni-P層9とスズめっき層10との密着性にも優れる。

【0047】

置換めっき (スズ)	
ホウふっ化スズ	; 0.1 mol/l
チオ尿素	; 1.0 mol/l
温度	; 50℃
pH	; 1.2

【0048】(4)一方、DMDG（ジメチルグリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を70重量部、ポリエーテルスルホン（PES）30重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）4重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM325）10重量部、光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）5重量部、光増感剤としてのミヒラケトン（関東化学製）0.5重量部、さらにこの混合物に対してメラミン樹脂粒子の平均粒径5.5μmを35重量部、平均粒径0.5μmのものを5重量部を混合した後、さらにNMPを添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度2000cpsに調整し、続いて3本ロールで混練して感光性接着剤溶液を得た。

【0049】(5)前記(1)～(3)の工程を終えた後、水洗し、乾燥した基材2の両面に、上記感光性接着剤溶液を、ロールコーターを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で0.5時間の乾燥を行い、厚さ40μmの接着剤層4を形成した。

【0050】(6)前記(5)の処理を施して得た配線板に、100μmφの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯500mJ/cm²で露光した。これをDMDG溶液でスプレー現像することにより、配線板上に100μmφのバイアホールとなる開口を形成した。さらに、前記配線板を超高圧水銀灯により約6000mJ/cm²で露光し、100℃で1時間、その後150℃で12時間の加熱処理することによりフォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口（バイアホール形成用開口11）を有する厚さ50μmの樹脂層間絶縁層4を形成した（図2参照）。なお、バイアホール形成用開口11は、スズめっき膜10を部分的に露出させるように形成した。

【0051】(7)前記(6)の処理を施した配線板を、pH=13に調整した過マンガン酸カリウム（KMnO₄、60g

／1) に70℃で2分間浸漬し、次いでリン酸に30分間浸漬して樹脂層間絶縁層の表面を粗化して粗化面4aを形成し、その後、中和溶液(アトテック製)に浸漬したのち水洗した。そして、ドリル加工やパンチング加工を行うことによって、基材2の所定部分にスルーホール形成用孔12を穿孔した(図3参照)。なお、必要に応じてデスミア処理を行った。

【0052】(8)前記(7)の処理を施した配線板にパラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、層間絶縁層4の表面や、バイアホール形成用開口11およびスルーホール形成用孔12の内壁面に触媒核を付与した。

【0053】(9)一方、DMGに溶解させたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、商品名: EOCN-103S)のエポキシ基25%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)、PES(分子量17000)、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名: 2PMH2-PW)、感光性モノマーであるアクリル化イソシアネート(東亜合成製、商品名: アロニックスM215)、光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)を、下記組成でNMPを用いて混合した後、ホモディスパー攪拌機で粘度3000cpsに調整し、続いて3本ロールで混練して、液状レジストを得た。

樹脂組成物; 感光性エポキシ/PES/M215/BP/MK/イミダゾール=70/30/10/5/0.5/5

【0054】(10) 前記(8)の処理を終えた配線板の樹脂絶縁層上に、上記液状レジストをロールコーターを用いて塗布し、80℃で0.5時間乾燥して厚さ約30μmのレジスト層を形成した。次いで、L/S=50/50の導体回路パターンが描画されたマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯1000mj/cm²で露光し、DMGでスプレー現像処理することにより、配線板上に導体回路パターン部の抜けためっき用レジストを形成した。さらに超高圧水銀灯により、3000mj/cm²で露光し、100℃で1時間、その後150℃で3時間の加熱処理を行い、層間絶縁層4の表面に永久レジスト5を形成した(図4参照)。

【0055】(11) 前記(10)の処理を施した配線板に、予めめっき前処理(具体的には硫酸処理等および触媒核の活性化)を施し、その後、下記組成の無電解銅めっき浴による無電解めっきによって、レジスト非形成部分に厚さ15μmほどの無電解銅めっきGを析出させて、外層銅パターン6、バイアホール7およびスルーホール8を形成し、ビルドアップ多層プリント配線板1を製造した(図5参照)。

【0056】

無電解めっき浴組成

硫酸銅	; 0.06 mol/l
ホルマリン	; 0.30 mol/l
水酸化ナトリウム	; 0.35 mol/l
EDTA	; 0.35 mol/l
添加剤	; 少々
温度	; 70~72℃
pH	; 12.4

【0057】以上説明したように、無電解スズめっき浴によってCu-Ni-P層9の表面にスズめっき膜10を置換形成する本実施例によれば、Cu-Ni-P層9を耐酸性のスズめっき膜10によって保護することができる。これにより、酸性の処理液に弱いCu-Ni-P層9がクロム酸やソフトエッチ液等に直接に晒されなくなり、表層におけるCuの溶解が確実に防止できる。しかも、スズめっき膜10自体は、酸性の処理液に直接に晒されても変色することがないので、多層プリント配線板1の外観の悪化を確実に防止できる。さらに、内層銅パターン3と層間絶縁層4との間に所望の密着性が確保されるので、信頼性の向上も図ることができる。なお、バイアホール部分の断面構造を示す顕微鏡写真である図6から明らかなように、本発明にかかる多層プリント配線板を構成する銅パターンは、溶解部分もなく、良好なバイアホールを形成していることが分かる。

【0058】(実施例2) 本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズの代わりにインジウムを置換めっき処理したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。なお、上記のめっき処理は、インジウム濃度12g/リットルのシアン浴を使用し、めっき温度; 30~50℃、pH; 1.2、めっき時間; 20分の処理条件にて行い、厚さ1μmのインジウム膜を形成した。

【0059】(実施例3) 本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズの代わりに鉛を置換めっき処理したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。なお、上記のめっき処理は、下記組成のめっき浴を使用し、めっき温度; 50℃、pH; 1.5、めっき時間; 20分の処理条件にて行い、厚さ0.5μmの鉛膜を形成した。

【0060】

テトラフルオロほう酸鉛	0.1 mol/l
ホウふっ化水素	1.0 mol/l
温度	50 °C
pH	1.5

【0061】（実施例4）本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズの代わりにコバルトを置換めっき処理したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。なお、上記のめっき処理は、塩化コバルトと次亜リン酸ナトリウムからなる混合浴を使用し、めっき温度；75°C、pH；7.0、めっき時間；20分の処理条件にて行い、厚さ1.0 μmのコバルト膜を形成した。

【0062】（実施例5）本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズの代わりにニッケルを置換めっき処理したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。なお、上記のめっき処理は、硫酸ニッケルと次亜リン酸ナトリウムからなるめっき浴を使用し、めっき温度；80°C、pH；4、めっき時間；20分の処理条件にて行い、厚さ1.0 μmのニッケル膜を形成した。

【0063】（実施例6）本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成する無電解スズめっきの代わりに亜鉛の電解めっき処理を施し、厚さ1.0 μmの亜鉛膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

【0064】（実施例7）本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズめっきの代わりに、チタン、アルミニウム、鉄、タリウムまたはビスマスをそれぞれスパッタ処理して、厚さ0.8 μmの被膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

【0065】（実施例8）本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズの代わりに金をめっき処理したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。なお、上記のめっき処理は、シアン化金カリウムを

主成分とするめっき浴を用いた電解めっきであり、厚さ0.5 μmの金めっきを施した。本実施例の多層プリント配線板は、針状結晶からなる凹凸層表面に金めっきを施し、ここに透光性の層間絶縁材（実施例1の無電解めっき用接着剤は透光性を示す）を被覆したものであるため、下層銅パターンがきらめき、意匠性に非常に優れたものであった。

【0066】（実施例9）本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成する無電解スズめっきの代わりに白金を真空蒸着処理し、厚さ0.5 μmの蒸着膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

【0067】（比較例）Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズめっきを施さなかったこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。なお、本比較例では、Cu-Ni-P合金の粗化層9を形成した後、24時間放置し、これを水に浸漬して引き上げたところ、はっ水現象が観察された。また、バイアホール部分の溶解状態を示す顕微鏡写真である図7(a)～(c)から明らかのように、下層銅パターンの溶解が観察された。

【0068】このようにして得られた多層プリント配線板に関し、その外観観察、バイアホール部分の断面観察、凹凸層と層間絶縁剤層との隙間の有無、さらに-65°C～125°Cで1000サイクルのヒートサイクル試験後のクラック発生の有無について調査した。その結果を表1に示す。この表に示す結果から明らかのように、本発明にかかる多層プリント配線板は、表層に微細な凹凸層を有する内層銅パターンが、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、もしくは貴金属層によって被覆保護されているので、外観、断面観察、凹凸層と層間絶縁剤層との隙間の有無、ヒートサイクル試験後のクラック発生の有無、のいずれの場合についても問題がなく、外観および信頼性に優れるものであった。

【0069】

【表1】

	外 観 ^{*1}	断面観察 ^{*2}	隙間有無 ^{*3}	ヒートサイクル ^{*4}
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○
実施例 7				
チタン	○	○	○	○
アルミニウム	○	○	○	○
鉄	○	○	○	○
タリウム	○	○	○	○
ビスマス	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○
比較例	×	×	×	×

(銅が溶解して下層銅パターン断線)

*1 外観；目視検査で評価した。

変色がない場合は○、変色がある場合は×

*2 断面観察；バイアホール部分の断面を顕微鏡で観察して評価した。

銅の溶解が観察されなければ○、銅の溶解が観察されれば×

*3 隙間有無；凹凸層と層間絶縁層との隙間の有無を顕微鏡で観察して確認した。隙間が無ければ○、隙間が有れば×

*4 ヒートサイクル；-65℃～125℃で1000サイクルのヒートサイクル試験後のクラック発生等の有無を確認した。

クラックや剥離がなければ○、クラックや剥離が有れば×

【0070】なお、本発明は、上記の実施例に限定されるものではなく、例えば、以下のような態様に変更することが可能である。

(1)上記実施例で例示した4層板以外の多層プリント配線板1、例えば2層板や3層板、5層板、6層板、7層板、8層板等の多層プリント配線板に本発明を適用してもよい。この場合、外層銅パターン6の上面にNi-P-Cu合金の粗化層を形成し、さらにその表面にイオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層を被覆形成したうえで層間絶縁層4を形成して多層化することができる。

(2)請求項4において、銅-ニッケル層または銅-ニッケル-リン層に代え、銅-コバルト層や銅-コバルト-リン層、あるいは内層銅パターンに対する黒化処理および還元処理によって形成される黒化還元層を設けることができる。

【0071】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、内層銅パターンの表層部の溶解等を確実に防止でき、また内層銅パターンと樹脂層間絶縁層との密着性を改善できるので、外観および信頼性に優れた多層プリント配線板

30 を容易に得ることができる。しかも、工程管理が容易となり、低コスト化に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる多層プリント配線板の製造方法において、内層銅パターン上に銅-ニッケル-リン層と含スズめっき膜とを形成した状態を示す部分概略断面図である。

【図2】同じく層間絶縁層にバイアホール形成用開口を形成した状態を示す部分概略断面図である。

40 【図3】同じく粗化处理をした後、スルーホール形成用開口を形成した状態を示す部分概略断面図である。

【図4】同じくめっきレジストを形成した状態を示す部分概略断面図である。

【図5】同じく無電解銅めっきを行った状態を示す部分概略断面図である。

【図6】本発明にかかる多層プリント配線板の基板上に形成されたパターンの断面構造を示す顕微鏡写真である。

50 【図7】(a)～(c)は、従来技術にかかる多層プリント配線板の基板上に形成されたパターンの断面構造を示す顕微鏡写真である。

21

22

【図 8】従来技術にかかる多層プリント配線板のバイアホール部分の溶解原理図である。

【符号の説明】

- 1 (ビルドアップ) 多層プリント配線板
2 基材
3 内層銅パターン

* 4 層間絶縁層

5 めっきレジストとしての永久レジスト

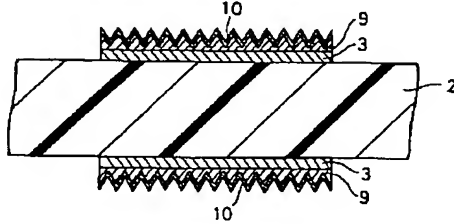
6 外層銅パターン

9 微細な凹凸としての銅-ニッケル-リン層

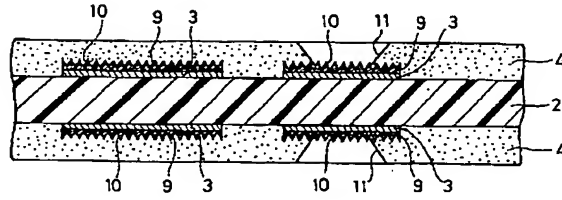
10 含スズめっき膜としてのスズめっき膜

* 11 バイアホール形成用開口

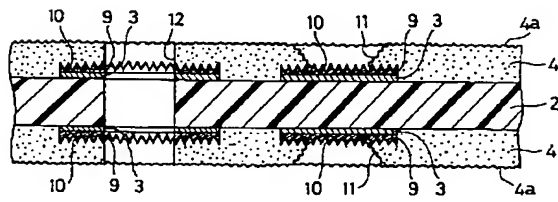
【図 1】



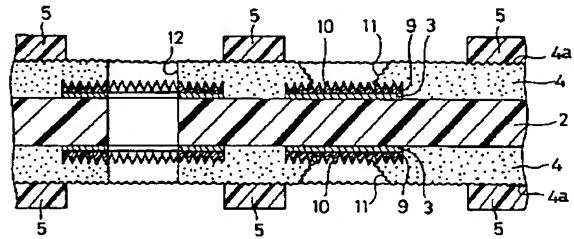
【図 2】



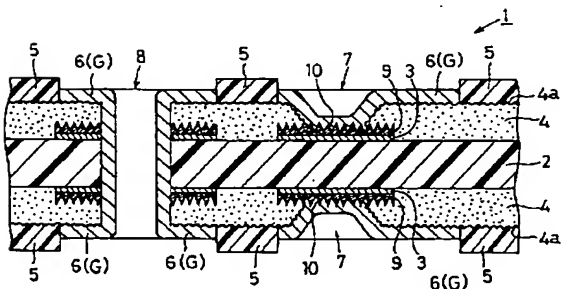
【図 3】



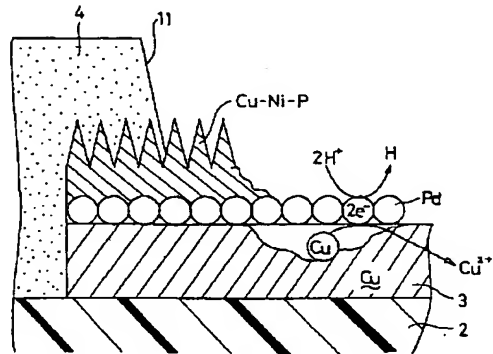
【図 4】



【図 5】

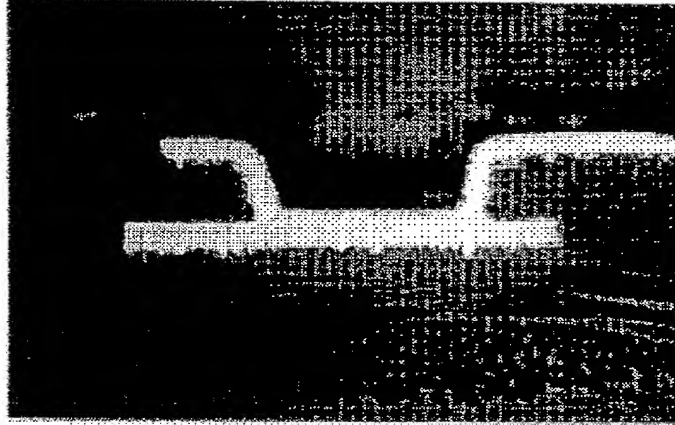


【図 8】



【図6】

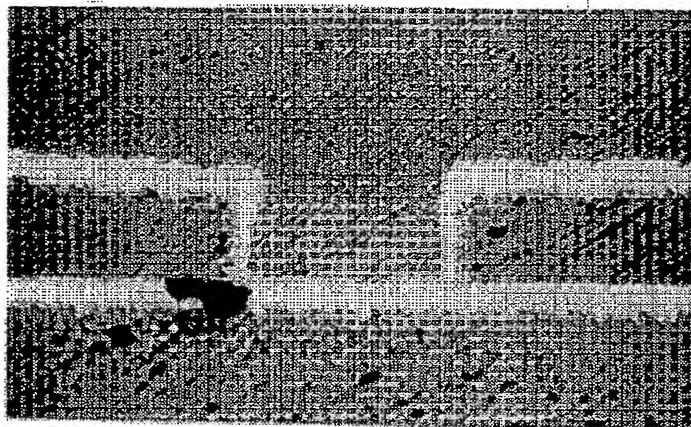
図面代用写真



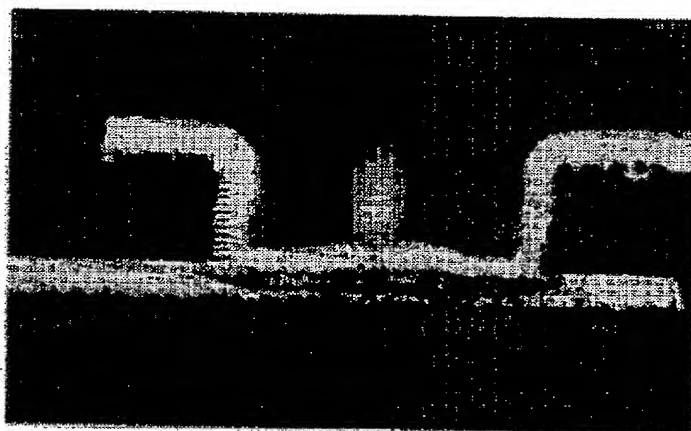
【図7】

図面代用写真

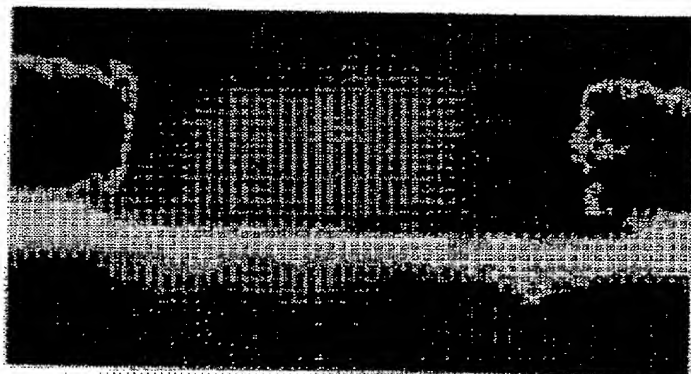
(a)



(b)



(c)



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-130050

(43)Date of publication of application : 16.05.1997

(51)Int.Cl. H05K 3/46
H05K 3/24
H05K 3/38

(21)Application number : 07-335682 (71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1995 (72)Inventor : UNO HIROAKI

(30)Priority

Priority number : 06298626 Priority date : 01.12.1994 Priority country : JP
07238938 25.08.1995

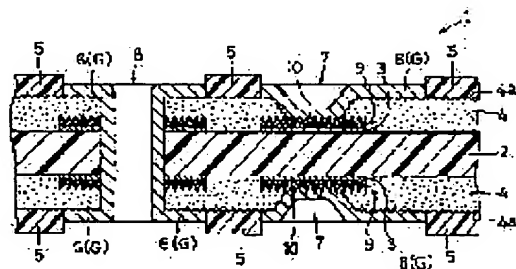
JP

(54) MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a multilayer wiring board excellent in external appearance and reliability.

SOLUTION: In a build-up multilayer printed wiring board where an interlayer insulating layer 4 consisting of an active adhesive is provided between an inner copper pattern 3, which has a fine uneven layer 9 at the surface, and an outer copper pattern 6, the surface of the uneven layer 9 of the inner copper pattern 3 is covered with a metallic layer, which contains metal where the tendency of ionization is larger than that of copper and besides smaller than that of titanium, one kind or more, or a noble metal layer 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3101197

[Date of registration] 18.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The multilayer printed wiring board with which the metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper is characterized by coming to carry out covering formation in the build up multilayer printed wiring board which comes to prepare a layer insulation layer between the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on a front face, and an outer layer copper pattern on the concavo-convex layer front face of said inner layer copper pattern.

[Claim 2] In the build up multilayer printed wiring board which comes to prepare a layer insulation layer between the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on a front face, and an outer layer copper pattern The metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper Covering formation is carried out on the concavo-convex layer front face of the above-mentioned inner layer copper pattern. Opening for the Bahia hall The multilayer printed wiring board characterized by it being formed in the above-mentioned layer insulation layer, and coming to form the Bahia hall which connects a inner layer conductor pattern and an outer layer conductor pattern through the metal layer and the concavo-convex layer which have been partially exposed in the opening.

[Claim 3] The multilayer printed wiring board according to claim 1 or 2 with which the metal whose ionization tendency is below titanium more greatly than copper is chosen from titanium, aluminum, zinc, iron, an indium, a thallium, cobalt, nickel, tin, lead, and a bismuth and which is one or more sorts even if few either.

[Claim 4] The multilayer printed wiring board according to claim 1 or 2 whose detailed concavo-convex layer of a inner layer copper pattern surface is a needlelike copper-nickel-alloys layer or a copper-nickel-Lynn alloy layer.

[Claim 5] The metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper is a multilayer printed wiring board according to claim 1 or 2 characterized by the thickness being thinner than the thickness of said concavo-convex layer.

[Claim 6] Thickness the detailed concavo-convex layer of a inner layer copper pattern surface For the metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies it is the copper-nickel-Lynn alloy layer which is 0.5 micrometers - 7.0 micrometers, and are below titanium more greatly than copper, thickness is 0.01micrometer-1.0. Multilayer printed wiring board according to claim 1 or 2 characterized by being the tin layer of mum.

[Claim 7] The multilayer printed wiring board with which a noble-metals layer carries out the description of coming to carry out covering formation to the concavo-convex layer front face of said inner layer copper pattern in the build up multilayer printed wiring board which comes to prepare a layer insulation layer between the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on a front face, and an outer layer copper pattern.

[Claim 8] In the build up multilayer printed wiring board which a layer insulation layer comes to prepare between the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on a front face, and an outer layer copper pattern Covering formation of the noble-metals layer is

carried out on the concavo-convex layer front face of the above-mentioned inner layer copper pattern. Opening for the Bahia hall The multilayer printed wiring board characterized by it being formed in the above-mentioned layer insulation layer, and coming to form the Bahia hall which connects a inner layer conductor pattern and an outer layer conductor pattern through the noble-metals layer and the concavo-convex layer which have been partially exposed in the opening.

[Claim 9] The multilayer printed wiring board according to claim 7 or 8 whose noble metals which constitute a noble-metals layer are at least one or more sorts chosen from gold and platinum.

[Claim 10] The multilayer printed wiring board according to claim 7 or 8 whose detailed concavo-convex layer of a inner layer copper pattern surface is a needlelike copper-nickel eutectic alloy layer or a copper-nickel-Lynn alloy layer.

[Claim 11] A noble-metals layer is a multilayer printed wiring board according to claim 7 or 8 characterized by the thickness being thinner than the thickness of said concavo-convex layer.

[Claim 12] The process which forms a detailed concavo-convex layer in the front face of a inner layer copper pattern established in the base material, The process which carries out covering formation of the metal layer which contains one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper on the front face of said concavo-convex layer, The process which forms the layer insulation layer which consists of adhesives for nonelectrolytic plating, and the process at which said metal layer is exposed partially, The manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by including at least the process which roughens the front face of said layer insulation layer with roughening liquid, the process which gives a catalyst nucleus to the front face of said layer insulation layer, and the process which forms an outer layer copper pattern with non-electrolytic copper plating.

[Claim 13] The process which forms a needlelike copper-nickel-Lynn alloy layer in the front face of a inner layer copper pattern established in the base material by the non-electrolytic copper-nickel-Lynn alloy plating, The process which carries out covering formation of the ** tinning film with the non-electrolyzed permutation plating which contains tin at least on the front face of said copper-nickel-Lynn alloy layer, The process which forms the layer insulation layer which consists of adhesives for nonelectrolytic plating, and the process which forms in the predetermined location of said layer insulation layer opening for the Bahia hall formation to which said ** tinning film is exposed partially, The manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by including at least the process which roughens the front face of said layer insulation layer with roughening liquid, the process which gives a catalyst nucleus to the front face of said layer insulation layer, and the process which forms an outer layer copper pattern and the Bahia hall with non-electrolytic copper plating.

[Claim 14] The process which forms a detailed concavo-convex layer in the front face of a inner layer copper pattern established in the base material, The process which carries out covering formation of the noble-metals layer on the front face of said concavo-convex layer, and the process which forms the layer insulation layer which consists of adhesives for nonelectrolytic plating, With the process at which said noble-metals layer is exposed partially, the process which roughens the front face of said layer insulation layer with roughening liquid, the process which gives a catalyst nucleus to the front face of said layer insulation layer, and non-electrolytic copper plating The manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by including at least the process which forms an outer layer copper pattern.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a multilayer printed wiring board and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the build up multilayer printed wiring board with which a layer insulation layer comes to intervene between an outer layer copper pattern and a inner layer copper pattern is manufactured through the process of ** - ** shown below. Namely, formation of the inner layer (lower layer) copper pattern to **, base material top, formation of the layer insulation layer by spreading of the adhesives for **, nonelectrolytic plating, **, Roughening of the layer insulation layer by formation of opening for the Bahia hall formation to a layer insulation layer, **, acid, oxidizer processing, etc., **, Formation and DESUMIA processing (remove the cutting waste of the resin in a hole by the chemical treatment) of the hole for through hole formation, **. They are a series of processes of formation of the activation by catalyst nucleus grant, formation of **, plating resist, **, sulfuric acid, etc., and the outer layer (upper layer) copper pattern by **, non-electrolytic copper plating.

[0003] On the other hand, in the manufacture process of this kind of multilayer printed wiring board, a concavo-convex layer is formed in the front face of a inner layer copper pattern by carrying out copper-nickel-Lynn alloy-plating processing etc. before the process of the above-mentioned ** for the purpose of improvement in the adhesion of a inner layer (lower layer) copper pattern and a layer insulation layer for example.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the above manufacture processes, if opening for the Bahia hall formation and the hole for through hole formation are prepared, a part of surface of a inner layer (lower layer) copper pattern will be in the condition of having exposed to the exterior of a layer insulation layer. Therefore, in a next process, the surface section of the exposed inner layer copper pattern is directly exposed to software etching reagents, such as roughening liquid, persulfuric acid soda, etc. of adhesives layers for nonelectrolytic plating, such as a phosphoric acid and a chromic acid. And in such a case, the inner layer copper pattern of the perimeter of the Bahia hall discolors, or fault, like the surface section of the inner layer copper pattern has dissolved enough (the so-called halo phenomenon occurring), and carries out arises. Consequently, there was a problem of spoiling the appearance of the multilayer printed wiring board obtained.

[0005] And if the dissolution of the above-mentioned surface section (concavo-convex layer) becomes remarkable and it comes to dissolve the inner layer (lower layer) copper pattern itself, it will not stop at aggravation of an appearance but the adhesion of a layer insulation layer and a inner layer copper pattern, surroundings nature with plating, etc. will get worse (drawing 7 (a) refer to the microphotography shown in - (c)). Consequently, there was a problem that the dependability of a multilayer printed wiring board was spoiled.

[0006] This invention is made in order to solve the above-mentioned problem which a Prior art has, and the purpose is in proposing the multilayer printed wiring board excellent in an

appearance and dependability, and its manufacturing technology.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The artificer inquired wholeheartedly towards the above-mentioned purpose implementation. Consequently, the cause of discoloration of a inner layer copper pattern which carried out problem institution in the above-mentioned technical problem has the alloy plating prepared in the surface section of the inner layer copper pattern in the point of being easy to dissolve in an acid or an oxidizer, and carried out the knowledge of a clearance generating and discoloring between a layer insulation layer and an alloy-plating layer. Moreover, when the dissolution of such an alloy-plating layer progresses, Pd which is the catalyst nucleus of the alloy plating expresses, the local electrode reaction of Cu and Pd occurs into the solution of an acid or an oxidizer, and it is $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ and $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ A reaction arises. Therefore, the knowledge also of Cu being ionized and eluted and the inner layer (lower layer) copper pattern itself also dissolving was carried out collectively (refer to principle Fig. shown in drawing 8).

[0008] This invention is made based on such knowledge, and considers the contents shown below as a summary configuration. That is, in order to solve the above-mentioned technical problem, the multilayer printed wiring board of this invention is characterized by coming to carry out covering formation of the metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper on the concavo-convex layer front face of said inner layer copper pattern in the build up multilayer printed wiring board which comes to prepare a layer insulation layer between the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on (1) front face, and an outer layer copper pattern.

(2) In the build up multilayer printed wiring board which comes to prepare a layer insulation layer between the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on a front face, and an outer layer copper pattern The metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper Covering formation is carried out on the concavo-convex layer front face of the above-mentioned inner layer copper pattern. Opening for the Bahia hall It is characterized by it being formed in the above-mentioned layer insulation layer, and coming to form the Bahia hall which connects a inner layer conductor pattern and an outer layer conductor pattern through the metal layer and the concavo-convex layer which have been partially exposed in the opening.

[0009] In addition, the above (1) or (2) In the multilayer printed wiring board of a publication, the metal whose ionization tendency is below titanium more greatly than copper has the desirable thing which is chosen from titanium, aluminum, zinc, iron, an indium, a thallium, cobalt, nickel, tin, lead, and a bismuth and which is one or more sorts, even if few either. As for the detailed concavo-convex layer of a inner layer copper pattern surface, it is desirable that it is a needle crystal alloy layer, and it is desirable that they are an especially needlelike copper-nickel-alloys layer, a copper-nickel-Lynn alloy layer, a copper-cobalt alloy layer, and a copper-cobalt-Lynn alloy layer. Moreover, the metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper It is desirable that the thickness is thinner than the thickness of said concavo-convex layer. Especially the detailed concavo-convex layer of a inner layer copper pattern surface Thickness 0.5micrometer-7.0 For the metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies it is the copper-nickel-Lynn alloy layer of mum and are below titanium more greatly than copper, thickness is 0.01micrometer-1.0. It is desirable that it is the tin layer of mum.

[0010] Moreover, a multilayer printed wiring board besides starting this invention carries out the description of coming to carry out covering formation of the noble-metals layer on the concavo-convex layer front face of said inner layer copper pattern in the build up multilayer printed wiring board which comes to prepare a layer insulation layer between the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on (3) front faces, and an outer layer copper pattern.

(4) In the build up multilayer printed wiring board which a layer insulation layer comes to prepare between the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on a front face, and an outer layer copper pattern Covering formation of the noble-metals layer is carried

out on the concavo-convex layer front face of the above-mentioned inner layer copper pattern. Opening for the Bahia hall It is characterized by it being formed in the above-mentioned layer insulation layer, and coming to form the Bahia hall which connects a inner layer conductor pattern and an outer layer conductor pattern through the noble-metals layer and the concavo-convex layer which have been partially exposed in the opening.

[0011] In addition, the above (3) or (4) As for the noble metals which constitute a noble-metals layer, in the multilayer printed wiring board of a publication, it is desirable that they are at least one or more sorts chosen from gold and platinum. As for the detailed concavo-convex layer of a inner layer copper pattern surface, it is desirable that it is a needle crystal alloy layer, and it is desirable that they are an especially needlelike copper-nickel-alloys layer, a copper-nickel-Lynn alloy layer, a copper-cobalt alloy layer, and a copper-cobalt-Lynn alloy layer. Moreover, as for a noble-metals layer, it is desirable that the thickness is thinner than the thickness of said concavo-convex layer.

[0012] And the manufacture approach of the multilayer printed wiring board concerning this invention as an approach of manufacturing such a multilayer printed wiring board (1) The process which forms a detailed concavo-convex layer in the front face of a inner layer copper pattern established in the base material, The process which carries out covering formation of the metal layer which contains one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper on the front face of said concavo-convex layer, The process which forms the layer insulation layer which consists of adhesives for nonelectrolytic plating, and the process at which said metal layer is exposed partially, It is characterized by including at least the process which roughens the front face of said layer insulation layer with roughening liquid, the process which gives a catalyst nucleus to the front face of said layer insulation layer, and the process which forms the Bahia hall with non-electrolytic copper plating an outer layer copper pattern and if needed.

(2) The process which forms a needlelike copper-nickel-Lynn alloy layer in the front face of a inner layer copper pattern established in the base material by the non-electrolytic copper-nickel-Lynn alloy plating, The process which carries out covering formation of the ** tinning film with the non-electrolyzed permutation plating which contains tin at least on the front face of said copper-nickel-Lynn alloy layer, The process which forms the layer insulation layer which consists of adhesives for nonelectrolytic plating, and the process which forms in the predetermined location of said layer insulation layer opening for the Bahia hall formation to which said ** tinning film is exposed partially, It is characterized by including at least the process which roughens the front face of said layer insulation layer with roughening liquid, the process which gives a catalyst nucleus to the front face of said layer insulation layer, and the process which forms an outer layer copper pattern and the Bahia hall with non-electrolytic copper plating.

(3) The process which forms a detailed concavo-convex layer in the front face of a inner layer copper pattern established in the base material, The process which carries out covering formation of the noble-metals layer on the front face of said concavo-convex layer, and the process which forms the layer insulation layer which consists of adhesives for nonelectrolytic plating, With the process at which said noble-metals layer is exposed partially, the process which roughens the front face of said layer insulation layer with roughening liquid, the process which gives a catalyst nucleus to the front face of said layer insulation layer, and non-electrolytic copper plating It is characterized by including at least the process which forms the Bahia hall an outer layer copper pattern and if needed.

[0013] As a technique of preventing the dissolution corrosion of such a copper pattern, in addition, to **. JP,2-292894,A, conventionally After forming the electroplating layer of copper, cobalt, or nickel, the technique of performing rustproofing to **. JP,3-283389,A The roughening side which has a heat deterioration prevention layer is formed using the copper-plating bath which at least one sort of metals chosen from the group of zinc, tin, and cobalt contained, and the technique of performing chromate treatment to this field and performing rustproofing is proposed, respectively. Moreover, as a formation technique of the concavo-convex layer (roughening layer) to a copper pattern, the non-electrolytic copper plating coat roughened by

homogeneity is formed in **. JP,4-116176,A by the alloy plating which consists of copper, nickel, and Lynn, and the technique of improving adhesion with prepreg is conventionally proposed. [0014] However, since the chromic-acid ghost is being used for a technique given in JP,2-292894,A as a rust-proofing technique and it does not have electric conductivity, it cannot be used for a Bahia hall like this invention. Moreover, if it diverts to an additive wiring substrate, since chromium will dissolve in the roughening liquid of adhesives for nonelectrolytic plating, such as a hydrochloric acid and a sulfuric acid, quickly, a technique given in JP,3-283389,A cannot be diverted to some other purpose. Furthermore, a technique given in JP,4-116176,A is not a technique for preventing the dissolution corrosion of a copper pattern. Thus, in a Prior art, the technique of manufacturing a multilayer printed wiring board like this invention does not exist.

[0015]

[Embodiment of the Invention] An ionization tendency has the description of the multilayer printed wiring board concerning this invention in the point protected by the metal layer containing one or more sorts of metals which the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on a surface is larger than copper, and are below titanium, or the noble-metals layer. Since **, inner layer copper pattern is not directly exposed to acid processing liquid by this, the amount of [which consists of an alloy] concavo-convex layer does not dissolve.

** . — Pd which is a catalyst nucleus in order that the metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper itself may dissolve in an acid slightly and it may emit an electron, and a conductor — a local cell reaction with Cu which is a circuit — it can prevent — Cu — a conductor — the dissolution of a circuit can be prevented. since acid processing liquid does not permeate and the electrode reaction of Cu-Pd does not arise on the other hand in the case of a noble-metals layer — copper — a conductor — the dissolution of a circuit can be prevented.

** . Since it is hard to discolor even if exposed to acid processing liquid, an aforementioned metal layer or an aforementioned noble-metals layer does not become poor [an appearance].

** . An aforementioned metal layer or an aforementioned noble-metals layer prevents oxidation of a concavo-convex layer, and can improve the wettability of a concavo-convex layer and a resin layer insulation layer. Moreover, even if it can prevent that an opening occurs between a concavo-convex layer and a resin layer insulation layer, and it can raise the adhesion of a concavo-convex layer and a resin layer, as a result it presents a thermo cycle etc., it becomes possible to inhibit exfoliation of a resin layer and generating of a crack. Consequently, if a concavo-convex layer front face is protected in an aforementioned metal layer or an aforementioned noble-metals layer, it will also be possible to leave the copper pattern in which the concavo-convex layer was formed, about two weeks, and management of a process will become easy.

** . When forming the Bahia hall conventionally, before performing non-electrolytic copper plating on a concavo-convex layer, acid treatment needed to remove the oxide film, but since it has electric conductivity, without oxidizing, it becomes unnecessary such processing an aforementioned metal layer or an aforementioned noble-metals layer.

[0016] Such the operation effectiveness is remarkable especially in the multilayer printed wiring board formed the inner layer copper pattern which has the concavo-convex layer which consists discoloration and the dissolution of a lifting and the alloy film which becomes empty, and which compatibility with resin will fall and will become exfoliation and the cause of crack initiation once it is moreover very easy to oxidize and oxidizes, for example, the copper-nickel-alloys film, the copper-nickel-Lynn alloy film, copper-cobalt-alloy film, or copper-cobalt-Lynn alloy film with an acid or an oxidizer.

[0017] The metal whose ionization tendency is below titanium in this invention more greatly than copper has the desirable thing which is chosen from titanium, aluminum, zinc, iron, an indium, a thallium, cobalt, nickel, tin, lead, and a bismuth and which is one or more sorts, even if few either. Especially, tin is industrially cheap, toxicity is few metals, there is no discoloration with an acid or an oxidizer, maintaining gloss can be continued, and it is the optimal at the point that it is moreover the metal which deposits by the substitution reaction with copper, and it can cover,

without destroying the needle crystal of a copper-nickel layer or a copper-nickel-Lynn layer. Moreover, since tin deposits by the substitution reaction with copper, once it permutes by surface copper, it will end and the substitution reaction of a there will form a layer which covers the needle crystal of the above-mentioned concavo-convex layer with a very thin coat. So, the configuration where it sharpened is maintained as it is, and the above-mentioned concavo-convex layer and the tinning film excel [needle crystal / of the above-mentioned concavo-convex layer] also in adhesion.

[0018] As for the noble metals which constitute a noble-metals layer from this invention, it is desirable that they are gold or platinum. It is because these noble metals cannot be easily risked by the acid or oxidizer which are roughening processing liquid compared with silver etc. and a concavo-convex layer can be covered easily. However, since cost increases, noble metals are used only for a speciality product in many cases.

[0019] It is desirable that it is a needle crystal alloy layer as for the detailed concavo-convex layer of an inner layer copper pattern surface, and they are an especially needlelike copper-nickel-alloys layer, a copper-nickel-Lynn alloy layer, a copper-cobalt alloy layer, and a copper-cobalt-Lynn alloy layer in this invention. It is because they are excellent in adhesion with a layer insulation agent layer since these alloy layers are needle crystal, and it excels also in electric conductivity, so it does not insulate even if formed on the Bahia hall, and it so is not necessary to remove for the Bahia hall formation. Thereby, a production process is simplified and a defect's generating can be reduced sharply. Moreover, these alloy layers have a high degree of hardness, and are excellent also in thermo-cycle nature. In addition, as for the copper which constitutes said alloy layer, nickel, and the content of Lynn, it is desirable respectively that it is about 0.5-2wt% 90 - 96%, and 1 to 5%. This reason is that the crystal of a deposit coat becomes needlelike structure at above-mentioned within the limits, and it excels in an anchor effect.

[0020] As for the metal layer which contains one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper in this invention, or a noble-metals layer, it is desirable for the thickness to be thinner than the thickness of a concavo-convex layer. If the thickness of the aforementioned metal layer or a noble-metals layer becomes thicker than the thickness of a concavo-convex layer as for this reason, a concavo-convex layer will be deeply buried in the bottom of a metal layer etc. In this case, it is because the configuration where needle crystal sharpened is no longer maintained (the point of the crystal which was carrying out the acute angle configuration obtuse-angle-izing) and it becomes impossible to secure desired adhesion.

[0021] concrete -- the concavo-convex layer of **. lower layer copper pattern surface -- thickness 0.5micrometer-7.0 mum -- desirable -- 1.0micrometer-5.0 mum -- more -- desirable -- 1.5micrometer-3.0 It considers as the copper-nickel-Lynn alloy layer of mum. In addition, the thickness of a concavo-convex layer (copper-nickel-Lynn alloy layer) here means the distance from the front face of an inner layer copper pattern to the crowning of needle crystal. If the thickness of a concavo-convex layer becomes thicker than 7.0 micrometers, there is not only a possibility that it may originate in protraction of plating time amount, and a manufacturing cost and ingredient cost may increase, but the coat itself will become weak and exfoliation with a layer insulation agent layer will become easy to produce the reason which limited the thickness of the above-mentioned concavo-convex layer to the above-mentioned range here. On the other hand It is because an anchor effect will become inadequate and it will become easy to produce exfoliation with a layer insulation agent layer, if it becomes thinner than 0.5 micrometers.

[0022] **. -- the metal layer containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper -- thickness -- 0.01micrometer-1.0 mum -- desirable -- 0.05micrometer-0.8 mum -- more -- desirable -- 0.1micrometer-0.5 It considers as the ** tinning layer of mum. the reason which limited the thickness of a ***** tinning layer (metal layer) to the above-mentioned range here -- tinning layer when it becomes thicker than 1.0 micrometers, it becomes impossible to secure desired adhesion [insulating material / between layers / resin] as mentioned above -- in addition, there is a fault that a

manufacturing cost and ingredient cost increase. It is because prevention of electrode reaction cannot be performed in order for it to become impossible to cover a copper-nickel-Lynn alloy layer completely, to expose the alloy part concerned to a chromic acid etc. directly and to dissolve on the other hand, if a tinning layer becomes thinner than 0.01 micrometers.

[0023] **. For a noble-metals layer, the thickness is 0.05-1.0. It is desirable that it is in the range of μm . For this reason, the thickness of a noble-metals layer is 1.0. If μm is exceeded, in cost's increasing, the concavo-convex layer of an inner layer copper pattern surface is buried, and it becomes impossible to secure desired adhesion [insulating material / between layers / resin]. It is because protection of the above-mentioned concavo-convex layer becomes [the thickness of a noble-metals layer] difficult by less than 0.05 micrometers and prevention of electrode reaction cannot be performed on the other hand.

[0024] As for the layer insulation layer which constitutes a multilayer printed wiring board from this invention, consisting of adhesives for nonelectrolytic plating is desirable, and especially these adhesives for nonelectrolytic plating have the desirable thing which comes to contain the heat-resistant-resin particle of fusibility in the acid or oxidizer by which hardening processing was beforehand carried out into poorly soluble heat resistant resin (heat-resistant-resin matrix) at the acid or the oxidizer.

[0025] **. mean particle diameter as the above-mentioned heat-resistant-resin particle Heat-resistant-resin powder 10 micrometers or less, **. The floc and **. mean particle diameter to which mean particle diameter made heat-resistant-resin powder 2 micrometers or less condense, and made mean particle diameter the magnitude of 3 times or more of said powder Heat-resistant powdered resin powder 10 micrometers or less, Mean particle diameter or less [of said powder] by 1/5 And mixture with heat-resistant-resin powder 2 micrometers or less, **. — the false particle to which mean particle diameter makes one sort come to adhere to it even if the front face of heat-resistant-resin powder whose mean particle diameter is 2 micrometers — 10 micrometers has little heat-resistant-resin powder 2 micrometers or less or inorganic powder either — since — being chosen is desirable.

[0026] As the above-mentioned heat-resistant-resin matrix, a photopolymer can be used advantageously. Opening for the Bahia hall formation is because it can form easily by exposure and development. Moreover, the complex which mixed thermoplastics, such as polyether sulfone, can also be used for thermosetting resin, such as an epoxy resin, and polyimide resin, epoxy acrylate resin, or these. As the above-mentioned heat-resistant-resin particle, an epoxy resin, amino resin (melamine resin, a urea-resin, guanamine resin), etc. are good. In addition, an epoxy resin can change the solubility to an acid or an oxidizer into arbitration by changing the class of the oligomer, the class of curing agent, and crosslinking density. For example, it is easy to dissolve in an oxidizer what carried out hardening processing of the bisphenol A mold epoxy resin oligomer with the amine system curing agent. It is hard to dissolve in an oxidizer what stiffened novolak epoxy resin oligomer with the imidazole system curing agent.

[0027] As an acid for carrying out dissolution removal of the above-mentioned heat-resistant-resin particle, although there are a phosphoric acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, organic acids (formic acid, acetic acid, etc.), etc., especially an organic acid is desirable. There is little residual ion and it is hard to generate migration. moreover, an inner layer — a conductor — it is because it is hard to make a circuit corrode. Moreover, as an oxidizer, a chromic acid, permanganates (potassium permanganate etc.), etc. are desirable. When carrying out dissolution removal of the amino resin particle especially, it is desirable to carry out roughening processing by turns with an acid and an oxidizer.

[0028] In this invention, it is required before copper-nickel-alloys plating or a copper-nickel-Lynn alloy plating to give a palladium catalyst. It is because plating does not deposit without grant of a catalyst. As such a catalyst, what consists of mixed solutions of a palladium-chloride catalyst and an organic acid can be used. By existence of this palladium catalyst, the local electrode reaction of copper and palladium will arise and this invention aimed at preventing this local electrode reaction.

[0029] Next, the manufacture approach of the multilayer printed wiring board concerning this invention is explained.

(1) Form a inner layer copper pattern on a base material first. Formation of the copper pattern to a base material has the approach of etching copper clad laminate and performing, or forming the adhesives layer for nonelectrolytic plating in substrates, such as a glass epoxy group plate, a polyimide substrate, a ceramic substrate, and a metal substrate, and roughening this adhesives layer front face, making a roughening side, and performing by performing nonelectrolytic plating here.

[0030] (2) Next, form a detailed concavo-convex layer in the top face of a inner layer copper pattern established in the base material. the melanism acquired by this concavo-convex layer by the needle-crystal layer (needle-crystal alloy-plating layer) of the alloy obtained by non-electrolytic-copper-nickel plating, non-electrolytic-copper-nickel-Lynn plating, non-electrolytic-copper-cobalt plating, non-electrolytic-copper-cobalt-Lynn plating, etc., and copper oxidation treatment — the melanism acquired by oxidation treatment and reduction processing of a layer and copper — there is a physical roughening layer obtained by physical means, such as a reduction zone, sandblasting, shot blasting, buffing, and wrapping. Especially, the needle crystal layer (needle crystal alloy-plating layer) of the alloy obtained by non-electrolytic copper-nickel plating, non-electrolytic copper-nickel-Lynn plating, non-electrolytic copper-cobalt plating, non-electrolytic copper-cobalt-Lynn plating, etc. is desirable. It is because it is excellent in adhesion with a resin insulating layer since such an alloy layer is a needle crystal layer, it moreover has electric conductivity, so it is not necessary to remove at the time of the Bahia hall formation. Furthermore, it is because this alloy layer can be easily formed with nonelectrolytic plating, so the damage to a substrate can be reduced.

[0031] The presentation of the nonelectrolytic plating for forming the needle crystal layer of such an alloy is copper-sulfate; 1-40g/l. and a nickel sulfate for example, by non-electrolytic copper-nickel-Lynn plating; 0.1 - 6.0 g / liter, citric-acid; 10-20g/l., hypophosphite; 10 - 100 g / liter, a way acid; it is desirable to consider as 10-40g / and surfactant; 0.01-10g/l. l. In order to form especially a needle crystal layer, existence of a surfactant is required and the above-mentioned range must be filled. It is because the plating coat which constitutes the concavo-convex layer which deposits will not become precise but a thermo-cycle property will fall remarkably, if it deviates from the above-mentioned range. Moreover, the conditions of the above-mentioned nonelectrolytic plating are 60-80 degrees C and pH about the temperature of a plating bath. It is desirable to set about 8.5 to ten strong base and a bath ratio to 0.01 - 1.0 dm² / l, to make a deposit rate and to make plating time amount into 5 - 20 minutes for 1-3 micrometers / 10 minutes.

[0032] (3) Above (2) After forming a concavo-convex layer, an ionization tendency forms the metal layer containing one or more sorts of metals which are below titanium more greatly than copper, or a noble-metals layer on the concavo-convex layer. By forming these layers, the concavo-convex layer prepared in the front face of a inner layer copper pattern is protected, and the local electrode reaction of Pd and Cu can be controlled.

[0033] As for the metal whose ionization tendency is below titanium more greatly than copper, it is desirable that they are at least one or more sorts chosen from titanium, aluminum, zinc, iron, an indium, a thallium, cobalt, nickel, tin, lead, and a bismuth. An indium, lead, cobalt, and tin are coat-ized by nonelectrolytic plating among these metals, and other metals are coat-ized by approaches, such as a spatter and vacuum evaporation. Especially tin can deposit with non-electrolyzed permutation plating, can form a film, and can apply it most advantageously from excelling also in adhesion with a concavo-convex layer.

[0034] Way ****-ized tin-thiourea liquid or tin chloride-thiourea liquid is used for the nonelectrolytic plating bath for forming such ** tinning film, and, as for the plating processing condition, it is desirable to consider as about 5 minutes in the room temperature around 20 degrees C, and to consider as about 1 minute in a 50 degrees C - about 60 degrees C elevated temperature. According to such nonelectrolytic plating processing, the Cu-Sn substitution reaction based on metal complex formation of thiourea takes place in the front face of a copper pattern, and it is thickness. 0.1-2-micrometer Sn thin film layer is formed. Since it is Cu and Sn substitution reaction, a concavo-convex layer can be covered without destroying the configuration of a concavo-convex layer.

[0035] An ionization tendency can replace the metal which is below titanium more greatly than copper with the metal layer included one or more sorts, and can use a noble-metals layer. As for the noble metals which constitute this noble-metals layer, it is desirable that they are gold or platinum. It is because these noble metals cannot be easily risked by the acid or oxidizer which are roughening processing liquid compared with silver etc. and a concavo-convex layer can be covered easily. However, since cost increases, noble metals are used only for a speciality product in many cases. The coat of such gold and platinum can be formed with a spatter, electrolysis, or nonelectrolytic plating.

[0036] (4) Next, the above (3) On the inner layer copper pattern with which processing was performed, the layer insulation layer which consists of adhesives for nonelectrolytic plating is formed. Here, the adhesives for nonelectrolytic plating have the desirable thing which comes to contain the heat-resistant-resin particle of fusibility in an acid or an oxidizer at the acid or oxidizer by which hardening processing was beforehand carried out into poorly soluble heat resistant resin (heat-resistant-resin matrix), and let them be a layer insulation layer by carrying out the laminating of what applied this or was film-ized.

[0037] (5) Above (4) By removing a part of formed layer insulation layer, an ionization tendency exposes a part of metal layer containing one or more sorts of metals which are below titanium more greatly than copper, or noble-metals layer, and forms opening for the Bahia hall formation. In addition, when not forming the Bahia hall, neither such removal nor formation of opening is performed. Formation of such opening is performed by carrying out hole down with laser etc., when thermosetting resin and/or thermoplastics are used as a heat-resistant-resin matrix of adhesives by exposing and developing negatives when a photopolymer is used as a heat-resistant-resin matrix of adhesives.

[0038] (6) Above (5) The formed layer insulation layer (adhesives layer for nonelectrolytic plating) front face is roughened with roughening liquid. This roughening is performed by carrying out dissolution removal of the heat-resistant-resin particle in the adhesives which constitute a layer insulation layer, and forming foxhole-like support. The roughening liquid used for such roughening has an acid and a desirable oxidizer. When using an amino resin particle as the above-mentioned heat-resistant-resin particle especially, as for roughening processing, it is desirable to carry out by processing by turns with oxidizers, such as acids, such as a phosphoric acid, and a permanganate. That is, dissolve a resin matrix slightly and an amino resin particle is made to express, and an acid hydrolyzes this amino resin particle, and an oxidizer carries out dissolution removal and forms support. In addition, when forming a through hole, after finishing carrying out the above-mentioned roughening processing, the hole for through hole formation is punched by drilling, punching processing, etc. at a predetermined part. Also in this case, a part of above-mentioned metal layer or noble-metals layer is exposed.

[0039] (7) Prepare a plating resist pattern by exposing and developing negatives after giving a catalyst nucleus to the roughening side of the layer insulation layer formed by doing in this way, and the internal surface of opening for the Bahia hall formation, and the hole for through hole formation, applying plating resist or carrying out the laminating of the film-like plating resist subsequently. And with nonelectrolytic plating, a copper pattern, the upper Bahia hall, or an upper through hole is formed, and a build up multilayer printed wiring board is manufactured.

[0040]

[Example] Next, an example is explained based on drawing 1 - drawing 5. Drawing 5 shows the fragmentary sectional view of the build up multilayer printed wiring board 1 manufactured in the example described below. As shown in this drawing, in the example described below, the so-called multilayer printed wiring board 1 of 4 lamellae which have four conductor layers was manufactured. That is, the layer insulation layer 4 is formed in both sides of the base material 2 with which the inner layer copper pattern 3 which has the detailed concavo-convex layer 9 is formed in the surface, and this inner layer copper pattern 3 was formed in both sides of the base material 2 which constitutes a multilayer printed wiring board 1. Furthermore, the permanent resist 5 and the outer layer copper pattern 6 as plating resist are formed in the top face of these layer insulation layers 4, and this outer layer copper pattern 6 is electrically connected with the inner layer copper pattern 3 by the Bahia hall 7 and the through hole 8.

[0041] In the example which starts this invention especially, in order that a multilayer printed wiring board 1 may protect the detailed concavo-convex layer (needle-like a copper-nickel layer or a copper-nickel-Lynn layer) 9 formed in the front face of the inner layer copper pattern 3, the metal layer 10 in which an ionization tendency contains further one or more sorts of metals which are below titanium more greatly than copper, or the noble-metals layer 10 is formed.

[0042] (Example 1)

(1) The inner layer copper pattern 3 was formed in both sides of a base material 2 by using as a start ingredient first copper clad laminate which copper foil laminates to both sides of a base material 2, and etching the copper foil in the shape of a pattern according to a conventional method. Especially, in this example, the plate made from glass epoxy was used as said base material 2.

[0043] (2) Next, galvanize in the nonelectrolytic plating bath of the presentation shown in the following table after being activated by processing the substrate with acid cleaning and the catalyst solution which carries out software etching and consists of a palladium chloride and an organic acid, and giving Pd catalyst, and it is the thickness of a Cu-nickel-P alloy to the front face of a copper pattern and the Bahia hall pad. The 2.5 - micrometer concavo-convex layer (roughening layer) 9 was formed.

[0044]

無電解めっき浴 (Cu-Ni-P)	
硫酸銅	: 8.0 g/l
硫酸ニッケル	: 0.6 g/l
クエン酸	: 15.0 g/l
次亜リン酸ナトリウム	: 29.0 g/l
ホウ酸	: 31.0 g/l
界面活性剤	: 0.1 g/l
pH	: 9.0

[0045] The Ebara YUJI light incorporated company make and a trade name "an INTAPURETO process" were used for the plating bath for forming said roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy by this example especially. The processing condition was made into 70 degrees C and 10 minutes. In addition, in this example, a Cu-nickel plating bath can be used as a plating bath of the above-mentioned roughening layer 9.

[0046] (3) And it was immersed in the non-electrolyzed tinning bath which consists the substrate of hoe ****-ized tin-thiourea liquid (or tin chloride-thiourea liquid is also possible) further for 1 minute at 50 degrees C after rinsing (and accepting the need desiccation), and permutation formation of the tinning layer 10 with a thickness of 0.3 micrometers was carried out on the front face of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy (refer to drawing 1). After performing this processing, when it was left for 24 hours and that substrate was immersed in water, a ***** phenomenon was not seen but it has checked that the oxide film was not formed in a front face. In addition, since this non-electrolyzed tinning is a substitution reaction, once the front face of the Cu-nickel-P layer 9 is permuted by tinning, a plating reaction does not advance any more but it can form the very thin tinning layer 10. And since it is a substitution reaction, it excels also in the adhesion of the Cu-nickel-P layer 9 and the tinning layer 10.

[0047]

置換めっき (スズ)	
ホウふっ化スズ	: 0.1 mol/l
チオ尿素	: 1.0 mol/l
温度	: 50℃
pH	: 1.2

[0048] (4) the cresol novolak mold epoxy resin (the Nippon Kayaku make --) which dissolved in DMDG (dimethyl glycol wood ether) on the other hand 25% acrylic ghost of molecular weight 2500 70 weight sections, the polyether sulfone (PES) 30 weight section, The imidazole curing agent (Shikoku formation make, trade name; 2E4 MZ-CN) 4 weight section, the caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make --) which is a photosensitive monomer Trade name; The ARONIKKUSU M325 10 weight section, the benzophenone (product made from Kanto chemistry) 5 weight section as a photoinitiator, Michler's ketone as a photosensitizer (product made from the Kanto chemistry) It is the mean particle diameter of a melamine resin particle to this mixture to the 0.5 weight sections and a pan. 5.5 micrometers 35 weight sections, It mixes adding NMP further, after mixing 5 weight sections for a thing with a mean particle diameter of 0.5 micrometers, and is viscosity with a HOMODI spur agitator. It adjusted and kneaded to 2000cps with 3 rolls continuously, and the photosensitive adhesives solution was obtained.

[0049] (5) Above (1) - (3) After finishing a process, rinsing, using and applying a roll coater and leaving the above-mentioned photosensitive adhesives solution for 20 minutes in the level condition to both sides of the dry base material 2, it is at 60 degrees C. Desiccation of 0.5 hours was performed and the adhesives layer 4 with a thickness of 40 micrometers was formed.

[0050] (6) Above (5) To the patchboard processed and obtained, it is 100. The photo-mask film with which the black spot of mumphu was printed is stuck, and it is an ultrahigh pressure mercury lamp. 500 mJ/cm² It exposed. By carrying out spray development of this with a DMDG solution, it is on a patchboard. Opening used as the Bahia hall of 100 micrometerphi was formed. Furthermore, said patchboard was exposed by about 6000 mJ/cm² with the ultrahigh pressure mercury lamp, and the resin layer insulation layer 4 with a thickness of 50 micrometers which has opening (opening 11 for the Bahia hall formation) which was excellent in the dimensional accuracy which is equivalent to a photo-mask film by [of 12 hours] heat-treating after that with 150 ** was formed by 100 ** for 1 hour (R> drawing 2 2 reference). In addition, the opening 11 for the Bahia hall formation was formed so that the tinning film 10 might be exposed partially.

[0051] (7) Above (6) It rinsed, after having been immersed in the potassium permanganate (KMnO₄ and 60 g/l) which adjusted the patchboard which processed to pH=13 for 2 minutes at 70 degrees C, having been immersed for 30 minutes subsequently to a phosphoric acid, roughening the front face of a resin layer insulation layer, forming roughening side 4a and being immersed in a neutralization solution (product made from ATOTEKKU) after that. and the thing for which drilling and punching processing are performed -- the hole 12 for through hole formation was punched at the predetermined part of a base material 2 (refer to drawing 3). In addition, DESUMIA processing was performed if needed.

[0052] (8) Above (7) The catalyst nucleus was given to the front face of the layer insulation layer 4, and the internal surface of the opening 11 for the Bahia hall formation, and the hole 12 for through hole formation by giving a palladium catalyst (product made from ATOTEKKU) to the patchboard which processed.

[0053] (9) the cresol novolak mold epoxy resin (the Nippon Kayaku make --) dissolved in DMDG on the other hand Trade name; The oligomer of the photosensitive grant which acrylic-ized 25% of epoxy groups of EOCN-103S (molecular weight 4000), PES (molecular weight 17000) and an imidazole curing agent (Shikoku -- formation -- make --) acrylic-ized isocyanate which are trade name 2 PMHZ-PW and a photosensitive monomer; (the Toagosei make --) Trade name;

ARONIKKUSU M215 and the benzophenone as a photoinitiator (product made from the Kanto chemistry), It is the viscosity of 3000cps with the HOMODI spur agitator after mixing the Michler's ketone (product made from the Kanto chemistry) as a photosensitizer using NMP by the following presentation. It adjusted, and it kneaded with 3 rolls continuously, and the liquefied resist was obtained.

Resin constituent; photosensitive epoxy / PES/M215/BP/MK/imidazole =70/30/10/5/0.5/5 [0054] (10) Above (8) On the resin insulating layer of the patchboard which finished processing, a roll coater is used, the above-mentioned liquefied resist is applied, and it is at 80 degrees C. It dried for 0.5 hours and the resist layer with a thickness of about 30 micrometers was formed. subsequently, the conductor of last shipment=50/50 -- the mask film with which the circuit pattern was drawn is stuck -- making -- ultrahigh pressure mercury lamp 1000 mJ/cm² exposing and carrying out a spray development by DMDG -- a patchboard top -- a conductor -- the resist for plating from which the circuit pattern section escaped was formed. Furthermore by the ultrahigh pressure mercury lamp, it is 3000 mJ/cm². It exposes and is 1 hour and after that at 100 **. Heat-treatment of 3 hours was performed at 150 degrees C, and the permanent resist 5 was formed in the front face of the layer insulation layer 4 (refer to drawing 4).

[0055] (11) Plating pretreatment (specifically activation of a catalyst nucleus, such as vitriolization) was performed beforehand, after that, with the nonelectrolytic plating by the non-electrolytic copper plating bath of the following presentation, the non-electrolytic copper plating G with a thickness of about 15 micrometers was deposited into the resist agenesis part, the outer layer copper pattern 6, the Bahia hall 7, and the through hole 8 were formed in the patchboard which processed the above (10), and the build up multilayer printed wiring board 1 was manufactured to it (refer to drawing 5).

[0056]

無電解めっき浴組成	
硫酸銅	; 0.06 mol/l
ホルマリン	; 0.30 mol/l
水酸化ナトリウム	; 0.35 mol/l
EDTA	; 0.35 mol/l
添加剤	; 少々
温度	; 70~72℃
pH	; 12.4

[0057] As explained above, according to this example which carries out permutation formation of the tinning film 10 on the front face of the Cu-nickel-P layer 9 by the non-electrolyzed tinning bath, the Cu-nickel-P layer 9 can be protected with the acid-proof tinning film 10. The Cu-nickel-P layer 9 weak in acid processing liquid is no longer directly exposed to a chromic acid, a software etching solution, etc. by this, and the dissolution of Cu in a surface can prevent certainly. And since it does not discolor even if directly exposed to acid processing liquid, tinning film 10 the very thing can prevent certainly aggravation of the appearance of a multilayer printed wiring board 1. Furthermore, since desired adhesion is secured between the inner layer copper pattern 3 and the layer insulation layer 4, improvement in dependability can also be aimed at. In addition, it turns out that the copper pattern which constitutes the multilayer printed wiring board concerning this invention does not have a dissolution part, either, and the good Bahia hall is formed so that clearly from drawing 6 which is the microphotography in which the cross-section structure of the Bahia hall part is shown.

[0058] (Example 2) This example manufactured the build up multilayer printed wiring board like the example 1 on the surface of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy except having carried out permutation plating processing of the indium instead of the tin which carries out permutation formation of the tinning layer 10. In addition, the above-mentioned plating

processing used the cyanogen bath with an indium concentration of 12g [l.], was performed on the processing conditions for plating temperature;30-50 degree C, pH;1.2, and plating time amount; 20 minutes, and formed the indium film with a thickness of 1 micrometer.

[0059] (Example 3) This example manufactured the build up multilayer printed wiring board like the example 1 on the surface of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy except having carried out permutation plating processing of the lead instead of the tin which carries out permutation formation of the tinning layer 10. In addition, the above-mentioned plating processing uses the plating bath of the following presentation, and is plating temperature;50 degree C and pH.; It carries out on the processing conditions for 1.5, and plating time amount; 20 minutes, and is thickness 0.5. **** of mum was formed.

[0060]

テトラフルオロほう酸鉛	: 0.1 mol/l
ホウフッ化水素	: 1.0 mol/l
温度	: 50 °C
pH	: 1.5

[0061] (Example 4) This example manufactured the build up multilayer printed wiring board like the example 1 on the surface of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy except having carried out permutation plating processing of the cobalt instead of the tin which carries out permutation formation of the tinning layer 10. In addition, the mixed bath which consists of a cobalt chloride and sodium hypophosphite is used, it carries out on the processing conditions for plating temperature;75 degree C, pH;7.0, and plating time amount; 20 minutes, and the above-mentioned plating processing is thickness 1.0. The cobalt film of mum was formed.

[0062] (Example 5) This example manufactured the build up multilayer printed wiring board like the example 1 on the surface of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy except having carried out permutation plating processing of the nickel instead of the tin which carries out permutation formation of the tinning layer 10. In addition, the plating bath which consists of a nickel sulfate and sodium hypophosphite is used, it carries out on the processing conditions for plating temperature;80 degree C, pH;4, and plating time amount; 20 minutes, and the above-mentioned plating processing is thickness 1.0. The nickel film of mum was formed.

[0063] (Example 6) This example performs electrolysis plating processing of zinc to the surface of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy instead of the non-electrolyzed tinning which carries out permutation formation of the tinning layer 10, and is thickness 1.0. The build up multilayer printed wiring board was manufactured like the example 1 except having formed the zinc film of mum.

[0064] (Example 7) Instead of the tinning which carries out permutation formation of the tinning layer 10 at the surface of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy, this example carries out spatter processing of titanium, aluminum, iron, a thallium, or the bismuth, respectively, and is thickness 0.8. The build up multilayer printed wiring board was manufactured like the example 1 except having formed the coat of mum.

[0065] (Example 8) This example manufactured the build up multilayer printed wiring board like the example 1 on the surface of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy except having carried out plating processing of the gold instead of the tin which carries out permutation formation of the tinning layer 10. In addition, the above-mentioned plating processing is the electrolysis plating using the plating bath which uses a gold cyanide potassium as a principal component, and is thickness 0.5. mum was plated with gold. In order that the multilayer printed wiring board of this example might plate with gold on the concavo-convex layer front face which consists of needle crystal and might cover the layer insulation material (the adhesives for nonelectrolytic plating of an example 1 show translucency) of translucency here, the lower layer copper pattern shone and it was very excellent in design nature.

[0066] (Example 9) This example carries out vacuum deposition processing of the platinum

instead of the non-electrolyzed tinning which carries out permutation formation of the tinning layer 10 at the surface of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy, and is thickness 0.5. The build up multilayer printed wiring board was manufactured like the example 1 except having formed the vacuum evaporation film of m.

[0067] (Example of a comparison) The build up multilayer printed wiring board was manufactured like the example 1 except having not given the tinning which carries out permutation formation of the tinning layer 10 to the surface of the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy. In addition, in this example of a comparison, after forming the roughening layer 9 of a Cu-nickel-P alloy, it was left for 24 hours, and when it was immersed in water and this was pulled up, the ***** phenomenon was observed. moreover, drawing 7 (a) which is the microphotography in which the dissolution condition of the Bahia hall part is shown - (c) from — the dissolution of a lower layer copper pattern was observed so that clearly.

[0068] Thus, it investigated about the existence of the crack initiation after the thermo-cycle trial of 1000 cycles by -65 degrees C - 125 ** about the obtained multilayer printed wiring board to the appearance observation, cross-section observation of the Bahia hall part, the existence of the clearance between a concavo-convex layer and a layer insulation agent layer, and a pan. The result is shown in Table 1. The multilayer printed wiring board concerning this invention so that clearly from the result shown in this table Since covering protection is carried out by the metal layer in which an ionization tendency contains one or more sorts of metals which are below titanium more greatly than copper, or the noble-metals layer, the inner layer copper pattern which has a detailed concavo-convex layer on a surface It was what is satisfactory also about the existence of the clearance between an appearance, cross-section observation, a concavo-convex layer, and a layer insulation agent layer, the existence of the crack initiation after a thermo-cycle trial, and the case of *****, and is excellent in an appearance and dependability.

[0069]

[Table 1]

	外 観 ^{*1}	断面観察 ^{*2}	隙間有無 ^{*3}	ヒートサイクル ^{*4}
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○
実施例 7				
チタン	○	○	○	○
アルミニウム	○	○	○	○
鉄	○	○	○	○
タリウム	○	○	○	○
ビスマス	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○
比較例	×	×	×	×

(銅が溶解して下層銅パターン断線)

*1 Appearance; the visual inspection estimated.

It is x, when there is no discoloration and there are O and discoloration. *2 Cross-section observation; the microscope observed and estimated the cross section of the Bahia hall part. It will be x, if the dissolution of copper is not observed and the dissolution of O and copper is

observed. *3 Clearance existence; the existence of the clearance between a concavo-convex layer and a layer insulation layer is observed under a microscope. It checked. It will be x, if there is no clearance and there are O and a clearance. *4 Thermo cycle; thermo-cycle trial of -65 degrees C - 125 **1000 cycles Existence, such as next crack initiation, was checked. It will be x [0070], if there is neither a crack nor exfoliation and there are O, a crack, and exfoliation. In addition, it is not limited to the above-mentioned example and this invention can be changed into the following modes.

(1) This invention may be applied to multilayer printed wiring boards, such as 3 lamellae, the multilayer printed wiring boards 1, for example, the two-layer plate, other than 4 lamellae illustrated in the above-mentioned example, 5 lamellae, 6 lamellae, 7 lamellae, and 8 lamellae. In this case, the roughening layer of a nickel-P-Cu alloy is formed in the top face of the outer layer copper pattern 6, and further, on that front face, after carrying out covering formation of the metal layer in which an ionization tendency contains one or more sorts of metals which are below titanium more greatly than copper, the layer insulation layer 4 can be formed and it can multilayer.

(2) melanism [as opposed to / replace with a copper-nickel layer or a copper-nickel-Lynn layer in claim 4 and / a copper-cobalt layer, a copper-cobalt-Lynn layer, or a inner layer copper pattern] -- the melanism formed of processing and reduction processing -- a reduction zone can be prepared.

[0071]

[Effect of the Invention] As explained above, the multilayer printed wiring board which according to this invention was excellent in an appearance and dependability since the dissolution of the surface section of a inner layer copper pattern etc. could be prevented certainly and the adhesion of a inner layer copper pattern and a resin layer insulation layer had been improved can be obtained easily. And production control becomes easy and it contributes to low cost-ization.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In the manufacture approach of the multilayer printed wiring board concerning this invention, it is the partial outline sectional view showing the condition of having formed a copper-nickel-Lynn layer and the ** tinning film on the inner layer copper pattern.

[Drawing 2] It is the partial outline sectional view showing the condition of similarly having formed opening for the Bahia hall formation in the layer insulation layer.

[Drawing 3] After carrying out roughening processing similarly, it is the partial outline sectional view showing the condition of having formed opening for through hole formation.

[Drawing 4] It is the partial outline sectional view showing the condition of similarly having formed plating resist.

[Drawing 5] It is the partial outline sectional view showing the condition of similarly having performed non-electrolytic copper plating.

[Drawing 6] It is the microphotography in which the cross-section structure of the pattern formed on the substrate of the multilayer printed wiring board concerning this invention is shown.

[Drawing 7] (a) - (c) It is the microphotography in which the cross-section structure of the pattern formed on the substrate of the multilayer printed wiring board concerning the conventional technique is shown.

[Drawing 8] It is the dissolution principle Fig. of the Bahia hall part of the multilayer printed wiring board concerning the conventional technique.

[Description of Notations]

- 1 Build Up Multilayer Printed Wiring Board
- 2 Base Material
- 3 Inner Layer Copper Pattern
- 4 Layer Insulation Layer
- 5 Permanent Resist as Plating Resist
- 6 Outer Layer Copper Pattern
- 9 Copper-Nickel-Lynn Layer as Detailed Irregularity
- 10 Tinning Film as ** Tinning Film
- 11 Opening for Bahia Hall Formation

[Translation done.]